

N° D'ORDRE : 329.

THESES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

PIERRE PINARD

ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C.N.R.S.

Première Thèse

ETUDE DE LA CATHODOLUMINESCENCE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 18 avril 1964 devant la Commission d'examen

MM. R. BERNARD

Président

J. JANIN

S. TEICHNER

F. DAVOINE

} *Examineurs*

LYON

—
1964

ETUDE DE LA CATHODOLUMINESCENCE
PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE
A BALAYAGE

N° D'ORDRE : 329.

THESES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

PIERRE PINARD

ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C.N.R.S.

Première Thèse

ETUDE DE LA CATHODOLUMINESCENCE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 18 avril 1964 devant la Commission d'examen

MM. R. BERNARD

Président

J. JANIN

S. TEICHNER

F. DAVOINE

} *Examineurs*

LYON

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBEGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN,
Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER.

Assesseurs

M. MESNARD.

M. BOIDIN.

Professeurs

MM.

LONGCHAMBON, *Minéralogie*.
PRETTRE, *Chimie industrielle*.
COURTY, *Chimie-Physique*.
KUHNER, *Botanique*.
MALECOT, *Mécanique rationnelle et appliquée*.
PARIS, *Chimie minérale*.
AUMERAS, *Chimie*.
COLONGE, *Chimie organique*.
JANIN, *Physique générale*.
FLANDRIN, *Géologie appliquée*.
BERNARD, *Physique industrielle*.
DUFAY Jean, *Astronomie*.
NIGON, *Zoologie expérimentale*.
GAUTHIER Henri, *Géologie générale*.
WAUTIER, *Zoologie*.
CHOPIN, *Chimie biologique*.
CUEILLERON, *Chimie*.
BRACONNIER, *Calcul différentiel et intégral*.
EYRAUD Charles, *Chimie-Physique appliquée*.

MM.

SARAZIN, *Physique nucléaire*.
BOIDIN, *Microbiologie et Mycologie*.
PERES, *Physiologie*.
MESNARD, *Electronique*.
GRANDMONTAGNE, *Physique*.
DOUTILLIER, *Minéralogie*.
LAFOUCRIERE, *Physique nucléaire*.
DREUX, *Chimie organique*.
TEICHNER, *Chimie industrielle*.
PAVANS DE CECCATTY, *Zoologie*.
MERLIN, *Chimie analytique*.
DUFAY Maurice, *Physique de l'Atmosphère*.
FRAISSE, *Mathématiques*.
LUBET, *Physiologie*.
PHILBERT, *Physique nucléaire*.
COHEN-ADAD, *Chimie*.
DAVID Louis, *Géologie générale*.
CHANEL, *Psychophysiologie*.
MAURY, *Méthodes Mathématiques de la Physique*.
DEPRAZ, *Physique nucléaire*.
GAUTHIER Jean, *Chimie*.

Professeurs sans chaire

MM.

GAUME, *Physique*.
FERON, *Mathématiques*.
LAFORGUE, *Physique*.
LEGAY, *Zoologie expérimentale S.P.C.N.*
UZAN, *Physique S.P.C.N.*

MM.

CHENEVOY, *Géologie appliquée*.
GINET, *Zoologie*.
ASCH, *Physique*.
MICHEL Pierre, *Minéralogie*.
DUCET, *Biologie végétale*.

Maîtres de Conférences

Mlle MAITROT, *Physique*.

Mme ERICSON, *Physique générale*.

MM.

GEVIN, *Géologie générale*.

PONASSE, *Mathématiques*.

D'INCAN, *Physique*.

MARTEL, *Mécanique*.

LEFEBVRE, *Mathématiques*.

PERNET, *Mathématiques*.

CHERY, *Physique*.

BERGEON, *Physique C.S.U.*

Mlle GAUTHERON, *Chimie biologique*.

M. MATHIEU, *Mécanique des Fluides*.

MM.

ERBEIA, *Physique*.

DESCOTES, *Chimie organique*.

PICARD Philippe, *Mathématiques*.

LEMOIGNE, *Botanique*.

DEMARCO, *Géologie générale*.

MICHEL Georges, *Biochimie*.

LEBRETON, *Biologie végétale*.

DAVID Jean, *Biologie animale*.

TOUSSET, *Chimie propédeutique*.

FEUVRAIS Louis, *Physique Electricité*.

PICARD Claude, *Mathématiques*.

SCHMITT Roger, *Physique M.P.C.*

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON, *Chimie*.

Conseiller Administratif

M. BURNET.

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire du Département de Physique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Je prie son Directeur, Monsieur le Professeur R. BERNARD, de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'aide, les conseils et les encouragements qu'il m'a toujours prodigués.

J'exprime mes sentiments très reconnaissants à Monsieur le Professeur J. JANIN qui m'a accueilli avec beaucoup de bienveillance pour discuter de mes recherches.

Monsieur le Professeur S. TEICHNER a bien voulu accepter de participer à mon Jury de Thèse. Je l'assure de mes remerciements les plus sincères.

C'est Monsieur le Professeur F. DAVOINE qui a suivi pas à pas le développement de ce travail : critiquant mes expériences, en suggérant d'autres, discutant mes interprétations et en proposant de nouvelles, il fut pour moi un guide très précieux. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici ma très grande reconnaissance et ma vive gratitude tant pour ce qu'il m'a appris, que pour l'atmosphère cordiale et sympathique qu'il a su créer autour de lui.

Je tiens à remercier tous mes camarades de laboratoire pour la constante collaboration qu'ils m'ont toujours apportée avec la plus parfaite gentillesse.

Monsieur le Professeur G. DUPOUY, Membre de l'Institut, a bien voulu parrainer ce travail pour lequel il a toujours manifesté un vif intérêt. Il m'est agréable de lui exprimer ici mes sentiments très respectueux.

Cette étude n'a pu être effectuée que grâce à l'appui financier du Centre National de la Recherche Scientifique : je prie Monsieur le Directeur du C.N.R.S. et les membres de la Commission d'Electronique de trouver ici l'assurance de mes sincères remerciements.

INTRODUCTION

L'impact d'un faisceau d'électrons sur la surface d'une substance semi-conductrice ou isolante est à l'origine d'un grand nombre de phénomènes (1). Nous pouvons résumer brièvement les principaux :

1) *Emission Electronique Secondaire.*

L'objet émet des électrons de faible énergie (quelques eV) et le coefficient $\delta = \frac{I_s}{I_p}$, rapport de l'intensité secondaire émise par l'échantillon et de l'intensité primaire qu'il reçoit, caractérise cette émission électronique secondaire.

2) *Réflexion et Diffusion.*

Une fraction des électrons primaires est réfléchi avec une perte d'énergie pouvant varier dans de grandes proportions. Les travaux de PALLUEL (2) montrent de plus que, pour des électrons incidents accélérés sous plusieurs KV, des secondaires vrais sont produits par les électrons primaires réfléchis au cours de leur trajet dans la matière.

3) *Emission lumineuse.*

Une partie de l'énergie reçue par la substance peut être restituée sous forme de radiations électromagnétiques.

Le terme général de luminescence traduit, depuis WIEDEMANN (3), l'émission de telles radiations. L'adjonction de certains préfixes permet de préciser l'origine de cette émission et l'on a coutume de nommer « cathodoluminescence » la production de lumière par une substance soumise à un bombardement d'électrons. Il est généralement admis,

bien que ces définitions fassent l'objet de nombreuses controverses (4), d'appeler « fluorescence » l'émission qui se produit pendant l'excitation et cesse en même temps qu'elle, et « phosphorescence » celle qui persiste après l'arrêt de l'excitation. Bien qu'il ne soit pas possible de fixer avec précision la frontière permettant de séparer nettement les corps fluorescents de ceux phosphorescents, nous dirons avec GARLICK (5) qu'il y a phosphorescence si l'émission lumineuse provoquée par le bombardement électronique persiste encore lorsque l'excitation est stoppée depuis plus de 10^{-3} seconde.

4) *Emission X.*

La région bombardée par un faisceau électronique émet un rayonnement X qui contient les raies caractéristiques des divers éléments constituant l'échantillon au point d'impact. Cet effet est à l'origine de la méthode d'analyse spectrographique locale par sonde électronique (6) (7).

5) *Phénomènes de Coloration* (8) (9) (10).

Les cristaux ioniques, et en particulier les halogénures alcalins, normalement transparents, se colorent sous l'action d'un faisceau d'électrons. On attribue ce fait à la création, dans le réseau cristallin, de défauts ponctuels appelés centres de couleurs et qui peuvent être de diverses natures :

- les centres du type F où se trouvent piégés des électrons,
- les centres du type V constitués d'un trou positif capté par un défaut atomique,
- enfin les centres provenant de la présence d'impuretés dans le cristal : Hydrogène, Oxygène etc...

Dans ce travail, un certain nombre de modifications apportées au microscope à balayage classique dont nous disposons ont permis de former l'image d'une substance non seulement avec les électrons secondaires ou réfléchis qui en sont issus, mais aussi grâce aux photons engendrés par cathodoluminescence.

Quelques études préliminaires conduites sur des substances connues pour leur importante émissivité (Sulfure de Zinc, Tungstate de Calcium, Sulfure de Cadmium) ont mis en évidence la valeur de cette méthode d'investigation locale.

L'essentiel de notre travail a consisté en une étude des halogénures alcalins (NaCl, KCl, KI, KBr et LiF). Le microscope à balayage nous a permis de constater diverses évolutions de la cathodolumines-

cence au cours du bombardement électronique. Il nous a été possible en particulier de dégager le rôle de plusieurs facteurs :

- structure de l'échantillon (monocristal ou couche vaporisée),
- température de l'échantillon (variable de 90°K à 450°K),
- excitation électronique de l'objet,
- durée totale de l'observation.

L'interprétation théorique des phénomènes observés nous a conduit à apporter quelques précisions sur les processus d'interaction électron-matière et à attribuer un rôle fondamental à deux défauts ponctuels : l'exciton d'une part, le centre F d'autre part.

PREMIERE PARTIE

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL
ET OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

CHAPITRE I

LE MICROSCOPE A BALAYAGE

I. — PRINCIPE DE LA MICROSCOPIE A BALAYAGE

La microscopie à balayage classique consiste à explorer, par lignes et images successives, l'objet à examiner au moyen d'un spot électronique très fin. Sous l'influence de cette excitation locale, la surface fournit une « réponse » caractéristique de ses propriétés au point d'impact.

Quelle que soit la nature du signal ainsi obtenu, il est possible de le recueillir à l'aide d'un « collecteur » et de le transformer en un signal électrique. Ce dernier, après amplification, est utilisé pour moduler le faisceau d'un tube cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui de la sonde. Ainsi, à une aire carrée de quelques dixièmes de millimètres de côté sur l'échantillon, correspondra point par point une surface d'environ 5×5 cm sur le tube cathodique, et on obtiendra de cette manière une image agrandie de la zone bombardée.

Le schéma de principe de l'appareil construit par Davoine (11) (12) est représenté sur la figure 1.

Un canon à électrons C suivi de 3 lentilles magnétiques réductrices L_1 , L_2 et L_3 produit un spot électronique à la surface de l'objet O.

Des bobines de déflexion magnétique D assurent le balayage en lignes et images de l'échantillon.

Avec notre instrument, la tension maximum d'accélération des électrons incidents est égale à 50 KV.

1) *Le collecteur.*

Le collecteur dépendra de la nature du phénomène choisi pour former l'image.

Dans l'ensemble de ce travail, nous avons utilisé deux effets :

- émission électronique secondaire et réfléchie.
- émission de photons par cathodoluminescence.

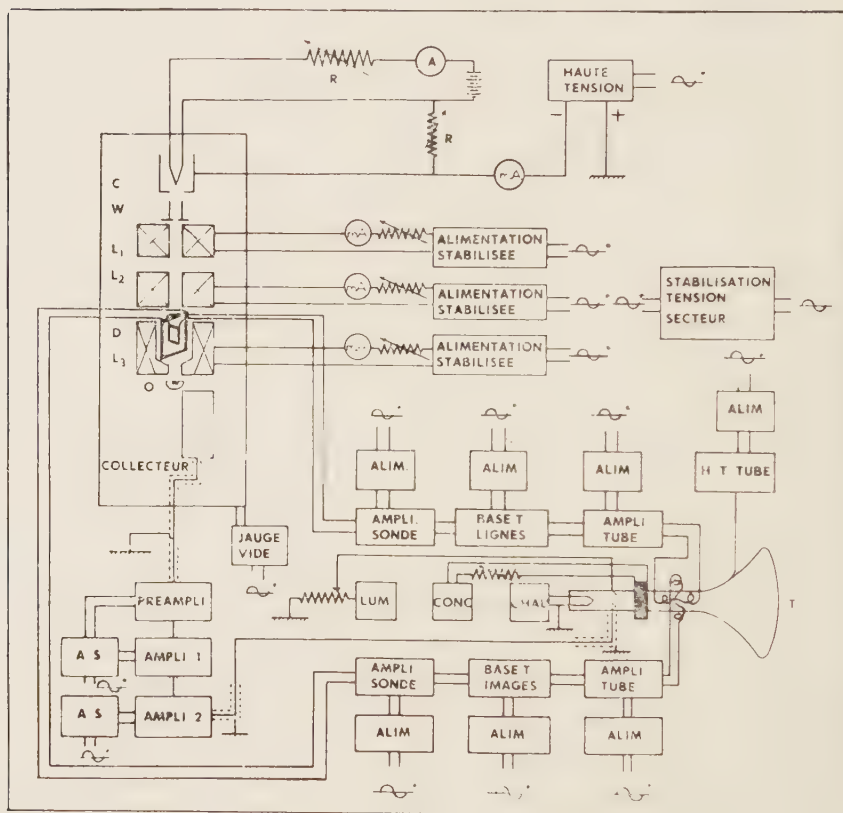


Figure 1

a) Emission électronique.

Elle est recueillie sur la première dynode d'un multiplicateur ouvert. La position relative de l'entrée du multiplicateur et de l'objet est précisée par la figure 2.

Les 16 dynodes construites en alliage Cuivre-Beryllium (2 % Be) sont périodiquement activées par chauffage sous vide à 800°C. On atteint ainsi, pour cet alliage, un coefficient d'émission secondaire voisin de 4. (13).

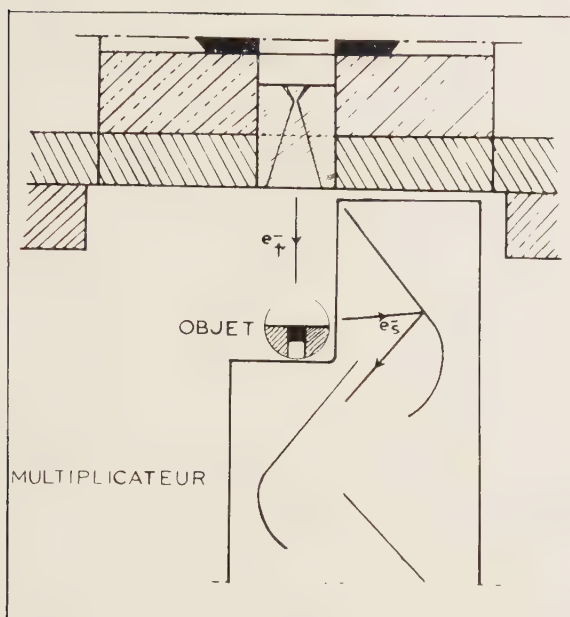


Figure 2

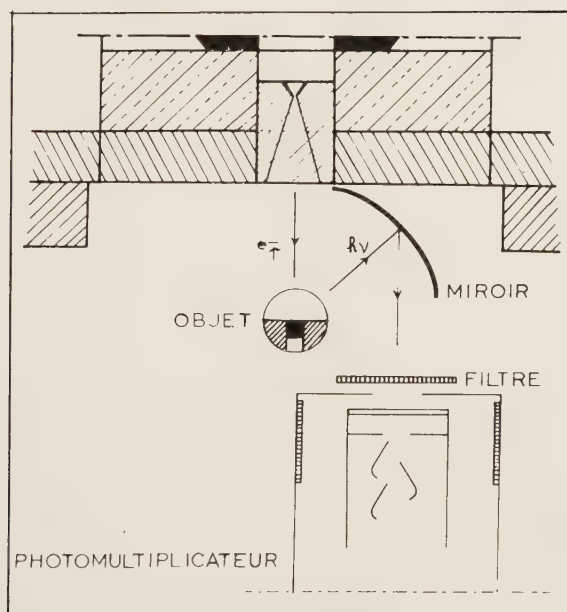


Figure 3

b) *Emission de photons* (14).

On dirige au moyen d'un miroir concave la lumière émise par l'objet sur la photocathode d'un tube photomultiplicateur (figure 3).

Un blindage B en mumétal protège le photomultiplicateur et rend aisée l'interposition de filtres colorés qui permettent de réaliser une sélection grossière des longueurs d'onde intervenant dans la formation de l'image.

Afin d'étendre le champ d'application de la méthode, nous avons utilisé 3 photomultiplicateurs :

- 51 AVP (Radiotechnique),
- 51 UVP (Radiotechnique),
- 6911 (Du Mont).

La Figure 4 indique leur courbe de réponse spectrale. Ainsi, les images de luminescence sont formées à l'aide de photons dont les longueurs d'onde peuvent s'étagier entre 2.500 et 12.000 Å environ.

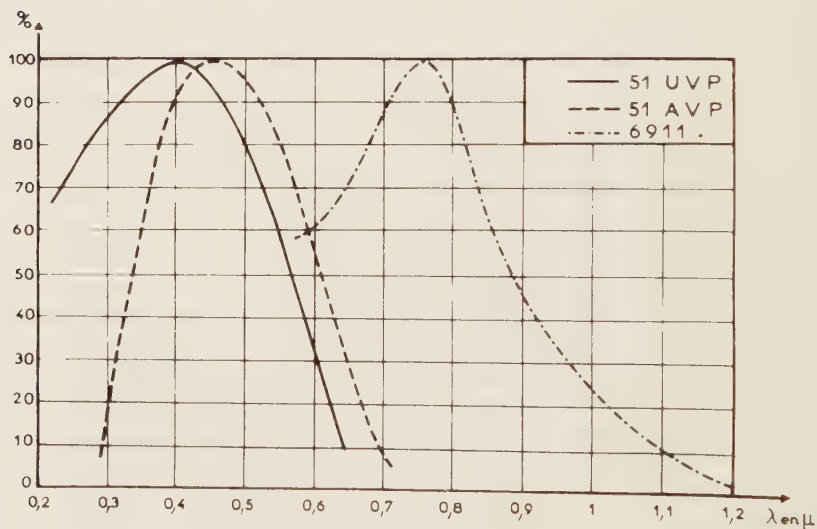


Figure 4

2) *Le dispositif de balayage.*

Deux bases de temps, suivies d'un étage « cathode follower », envoient des signaux en dents de scie à l'amplificateur alimentant les bobines de déflexion du tube cathodique et à celui assurant le mouvement de la sonde. Ce dernier amplificateur offre, de plus, la possibilité de superposer au signal un courant continu réglable permettant, en particulier, de rechercher la zone à examiner sur l'objet.

Comme nous l'avons signalé, l'échantillon et l'écran du tube cathodique sont balayés linéairement en lignes et images. Ces deux mouvements sont synchronisés. Le nombre de lignes par image est de 100. Deux vitesses de balayage peuvent être utilisées : 1 image par seconde et 1 image toutes les 4 secondes. La cathodoluminescence présentant généralement une rémanence plus ou moins marquée, nous avons volontairement choisi des vitesses de balayage lentes pour que les images restent nettes et ne donnent lieu à aucun phénomène de « traînage ». On peut admettre qu'il en sera ainsi lorsque l'énergie émise par un point de l'objet sous l'action du bombardement électronique primaire se trouvera réduite au $1/10^6$ de sa valeur quand le spot incident se sera déplacé sur le point immédiatement voisin : ce déplacement se produit alors en un temps de quelque 10^{-4} seconde.

3) Le porte-objet.

La figure 5 représente le porte-objet qui a été construit. Un tube de laiton de 8 mm de diamètre extérieur traverse de part en part l'enceinte vide et porte, en son milieu, un petit logement où se trouve

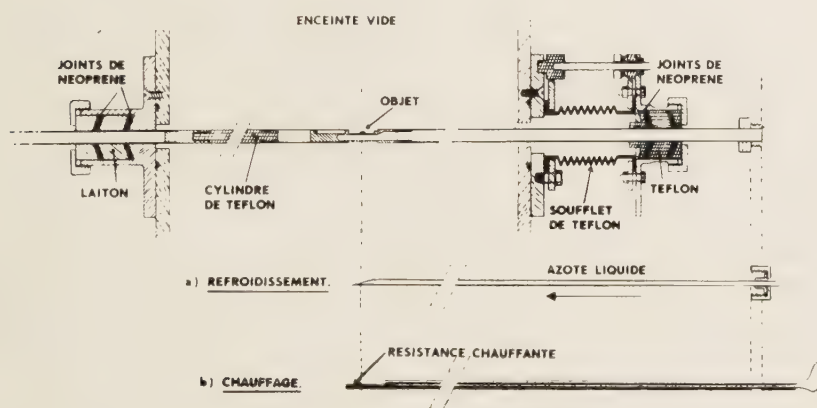


Figure 5

l'échantillon. Deux sas, formés de deux joints de néoprène distants de quelques centimètres, évitent de produire une entrée d'air trop importante en changeant l'objet. Cette opération peut ainsi être faite sans fermer la vanne de la pompe à diffusion d'huile, et le retour au bon vide s'effectue en quelques secondes. De plus, le dispositif permet, en tournant la tige sur elle-même, de bombarder l'objet sous une incidence quelconque.

Ce porte-objet a été conçu afin de pouvoir faire varier, en cours même d'observation, la température de l'échantillon de façon continue de 90°K à 450°K .

Le refroidissement, à partir de la température ambiante, est obtenu par circulation d'azote liquide (figure 5a).

En remplaçant le tube d'alimentation en azote liquide par un cylindre d'alumine dont l'extrémité est munie d'une résistance chauffante en alliage Ni-Cr (figure 5b), on peut porter la température de l'objet jusqu'à environ 200°C.

L'isolement thermique du support métallique de l'objet est assuré par un cylindre de téflon et un passage étanche. Ce dernier, réalisé au moyen d'un soufflet de téflon et d'un sas constitué de deux joints en néoprène et de bagues en téflon, réduit les déperditions calorifiques à l'endroit où le porte-objet traverse le corps du microscope.

Des mesures préliminaires de température ont été effectuées à l'aide d'un microcouple cuivre-constantan placé à la surface d'un échantillon identique à ceux observés. Compte tenu du régime thermique, un étalonnage permet alors de connaître, avec une bonne précision, la température de la surface étudiée.

4) *L'ensemble de pompage.*

Il est constitué par un groupe pompe primaire (Beaudoin type 482) pompe à diffusion (Edward 203 F). Pour éviter toute condensation de vapeur d'huile sur les zones refroidies, et en particulier sur l'objet, la pompe à diffusion a été munie d'un piège à azote liquide.

Signalons que, pour la pompe à diffusion, nous avons toujours adopté l'huile Apiezon C, les huiles de silicones étant en effet à proscrire (11).

II. — CARACTERISTIQUES DE L'EXCITATION ELECTRONIQUE DE L'OBJET

Les observations que nous décrivons plus loin ont mis en évidence l'importance considérable de ce facteur. C'est pourquoi nous allons le préciser avec soin.

Le diamètre du spot balayant la surface a été fixé à environ 3 μ . En agissant à la fois sur la polarisation du wehnelt et sur la distance focale des lentilles L_1 et L_2 , on peut faire varier l'intensité du faisceau incident de 10^{-10} à 10^{-7} Ampère.

Dans ces conditions, chaque point de l'échantillon est soumis à une densité électronique comprise entre 10^{-3} A/cm² et 1 A/cm² environ.

La mesure précise de cette densité électronique n'est pas possible en cours même d'observation, mais un étalonnage préalable permet d'en connaître, à chaque instant, l'ordre de grandeur (15). En effet, l'isolement thermique du support métallique de l'objet assure en même

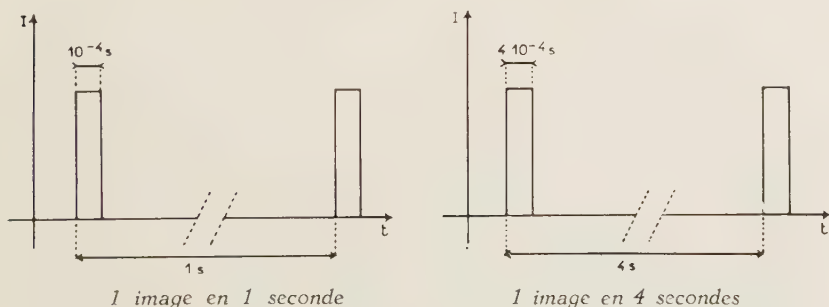
temps un isolement électrique suffisant pour permettre un contrôle approximatif de l'intensité du faisceau d'électrons incidents.

L'écran du cathoscope est utilisé sur une surface de 5×5 cm. En modifiant l'amplitude des signaux en dents de scie, on change les dimensions de l'aire balayée sur l'objet, donc le grossissement G de l'appareil. Quatre valeurs de G peuvent être prises, qui, pour une tension d'accélération de 5 KV, sont : $G = \times 150, \times 250, \times 400$ et $\times 500$. A chaque valeur du grossissement correspond sur la surface de l'échantillon une zone explorée ainsi qu'une vitesse linéaire du spot analyseur différentes. Le tableau ci-dessous résume les valeurs de ces diverses grandeurs.

Grossissement	$\times 150$		$\times 250$		400		$\times 500$	
Vitesse de balayage (Image par seconde)	1	1,4	1	1,4	1	1,4	1	1,4
Surface explorée sur l'objet (mm)	$\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}$	$\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}$	$\frac{1}{5} \times \frac{1}{5}$	$\frac{1}{5} \times \frac{1}{5}$	$\frac{1}{8} \times \frac{1}{8}$	$\frac{1}{8} \times \frac{1}{8}$	$\frac{1}{10} \times \frac{1}{10}$	$\frac{1}{10} \times \frac{1}{10}$
Vitesse linéaire du spot sur l'objet (cm/s)	3,4	0,85	2	0,5	1,2	0,3	1	0,25

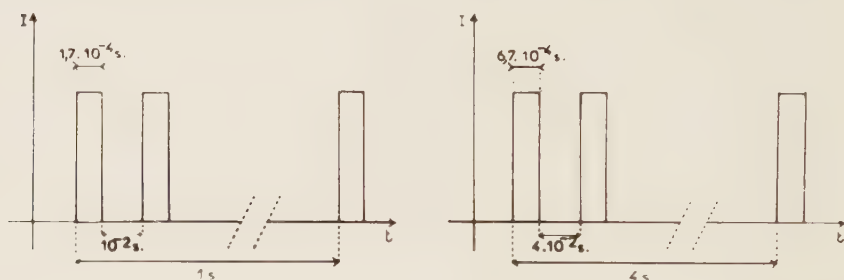
Au grossissement $\times 150$: Si nous supposons que le spot explorateur a un diamètre exact de $3,3 \mu$, les conditions précisées ci-dessus conduisent à une analyse de la surface par lignes exactement contiguës. Tout point de l'objet est donc soumis, pour chaque image, à un seul passage du faisceau électronique. La durée de ce passage est de 10^{-4} ou $4 \cdot 10^{-4}$ seconde, et sa fréquence est la durée des images : 1 ou 4 secondes.

Dans ce cas, on peut représenter l'excitation reçue par un point de la surface au moyen du schéma suivant :

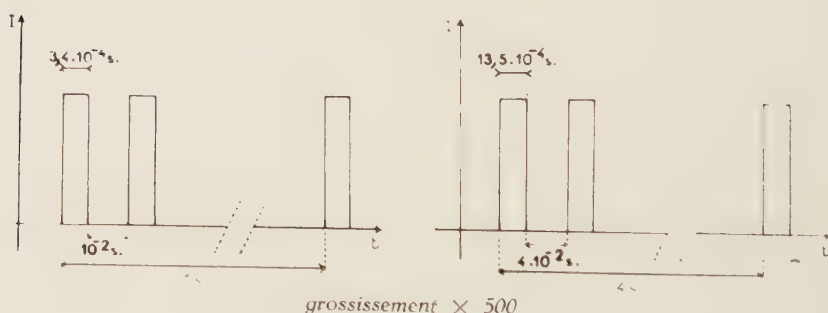
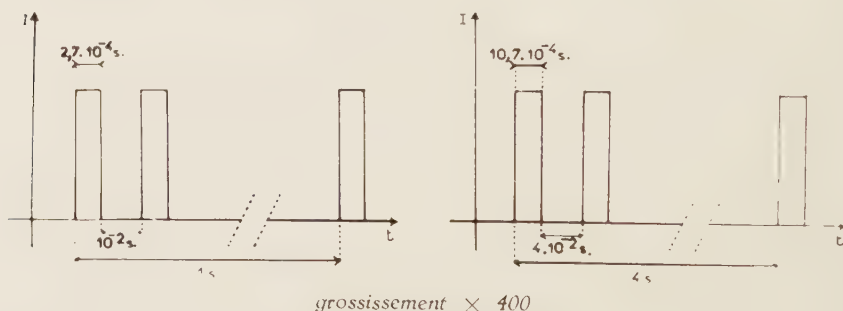


Au grossissement $\times 250$: Le nombre de lignes demeurant le même, on est amené à considérer qu'elles se chevauchent et qu'un point de la

surface est atteint par deux balayages successifs. Compte tenu de la différence de vitesse de déplacement du spot, le schéma de l'excitation est alors le suivant :



Aux grossissements $\times 400$ et $\times 500$: L'observation s'effectue avec des conditions d'excitation analogues à celles décrites ci-dessus. Seules les valeurs numériques diffèrent. Les schémas suivants représentent ces grandeurs :



On remarque que, dans le cas où les lignes se chevauchent, le temps qui sépare les passages du spot correspondant à deux lignes successives est égal au $1/100^{\text{e}}$ de la durée d'une image. Nous pourrions donc assimiler cette irradiation à un bombardement par impulsions simples à la fréquence image.

CHAPITRE II

OBSERVATIONS PRELIMINAIRES

I. — EXAMEN DE SUBSTANCES FLUORESCENTES

Afin d'éprouver la valeur de cette technique et d'effectuer les mises au point préliminaires, nous avons examiné tout d'abord des dépôts de poudres fluorescentes telles que le Sulfure de Zinc, le Tungstate de Calcium, les Halophosphates de Calcium, etc... (14).

Nous avons porté notre choix sur de telles substances car leur émission lumineuse est importante dans la région de sensibilité maximum du photomultiplicateur 51 AVP (Radiotechnique). De plus, les produits utilisés étaient dopés de façon à posséder une rémanence extrêmement faible.

Les résultats obtenus sont illustrés par les figures 6 et 7 sur lesquelles on peut remarquer le contraste important qui existe entre les grains.

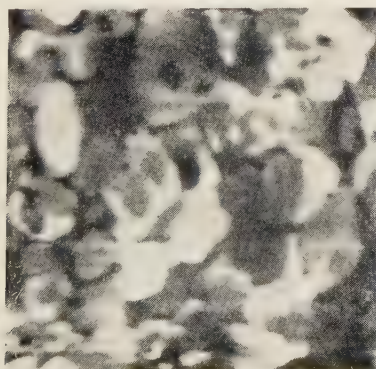


Figure 6. — ($\times$ 400) WO_4Ca

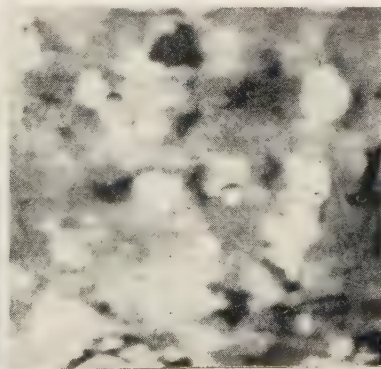


Figure 7. — ($\times$ 400) ZnS

Une objection s'impose toutefois : l'émission lumineuse détectée n'est-elle pas due, non à la cathodoluminescence propre de l'objet, mais à la fluorescence du verre constituant le miroir, le filtre et la photocathode lorsque ces éléments sont frappés par les électrons réfléchis ? Afin d'écarter cette hypothèse, nous avons tenté d'obtenir, avec le photomultiplicateur, l'image d'une surface d'or recuit. Un tel échantillon émet une quantité importante d'électrons secondaires ou réfléchis comme le prouve l'image obtenue (figure 8) avec le multiplificateur ouvert.



Figure 8. — ($\times 250$)

Si le processus de formation de l'image était celui présumé ci-dessus, on devrait obtenir avec le photomultiplicateur une image de cet objet. L'expérience, plusieurs fois répétée, a toujours été négative. Une surface, même très fortement réfléchissante pour des électrons primaires, ne donne aucune image si elle n'est pas, elle-même, le siège de phénomènes de luminescence.

II. — EXAMEN DU SULFURE DE CADMIUM

Nous avons ensuite appliqué cette technique à l'étude de la localisation de la luminescence sur des monocristaux de Sulfure de Cadmium.

1) *Conditions expérimentales.*

Les électrons incidents sont accélérés sous des tensions comprises entre 5 et 20 KV et l'intensité du faisceau analyseur reste inférieure

à 10^{-9} A. La densité d'irradiation est alors voisine de 10^{-2} A/cm². Ces conditions ne fournissent qu'une luminescence faible, mais elles ont été choisies afin de ne pas altérer la surface de l'échantillon.

Pour sélectionner les longueurs d'onde entrant dans la formation de l'image, nous avons utilisé le photomultiplicateur 51 AVP muni de filtres de bande passante bien déterminée. La figure 9 donne le facteur de transmission de chacun d'eux en fonction de la longueur d'onde. (Ces courbes ont été relevées au spectromètre enregistreur Leres).

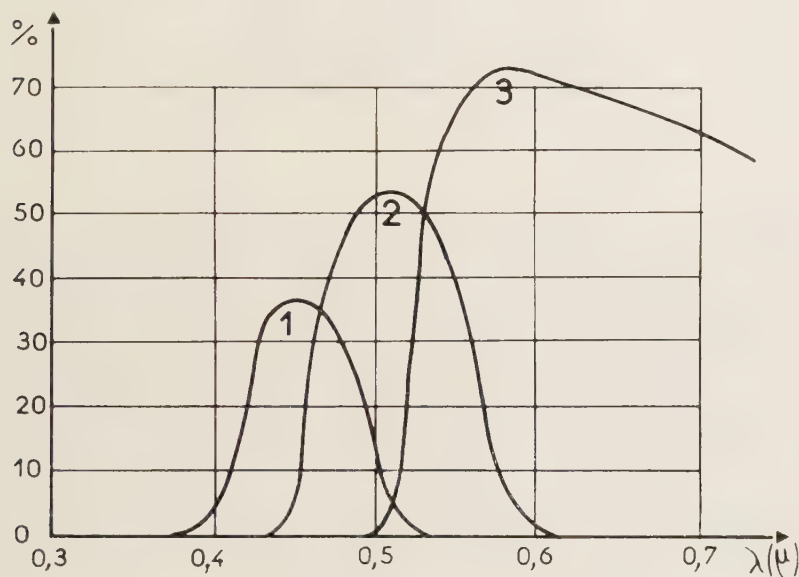


Figure 9

2) Observation à température ambiante (16) (17).

La figure 10 représente l'image obtenue en utilisant la totalité de l'émission lumineuse d'une petite surface d'un cristal de Sulfure de Cadmium.

Les images réalisées en sélectionnant au moyen des filtres les photons émis par cette surface sont rassemblées figure 11.

Enfin, la figure 12 est une image de la même région obtenue par émission électronique.

La série de photographies ci-dessus montre tout d'abord que l'émission lumineuse superficielle n'est pas uniforme, mais localisée en certaines zones très bien délimitées. Ces zones, qui apparaissent claires sur nos images, semblent relativement étendues mais le pouvoir séparateur de l'instrument ne nous permet pas de préciser si, en fait, cette

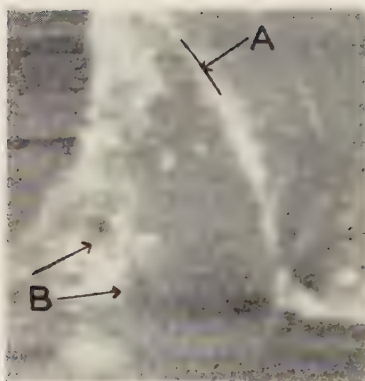
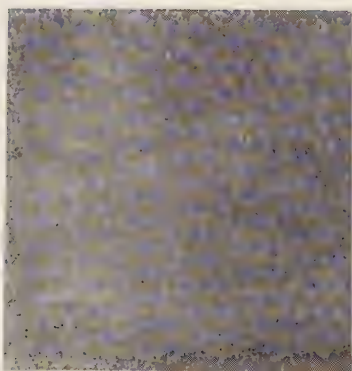
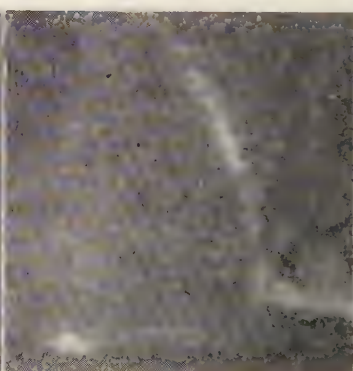


Figure 10. — ($\times 250$)



a) filtre n° 1



b) filtre n° 2



c) filtre n° 3

Figure 11. — ($\times 250$)

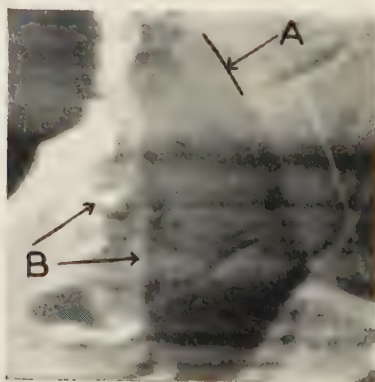


Figure 12. — ($\times 250$)

émission n'est pas liée à la présence de multiples défauts cristallins primaires (lacunes S^{--} , atomes étrangers en position interstitielle ou substitutionnelle, etc...).

Nous pouvons cependant tirer quelques renseignements de la comparaison des images de cathodoluminescence et d'émission secondaire. Sur cette dernière apparaissent nettement des contrastes qui trouvent leur origine dans deux causes essentielles (11) : le relief et l'orientation cristalline en surface. On distingue, en particulier en A, la séparation de deux domaines d'orientation différente (l'émission électronique n'est pas la même de part et d'autre de la ligne tracée). Cette transition s'effectue sans accident de relief. Nous pensons qu'il s'agit là d'une sous-structure. Par contre, la région repérée B correspond à une zone où les irrégularités superficielles sont importantes.

Précisément, les domaines A et B se révèlent comme particulièrement actifs en ce qui concerne la cathodoluminescence (figure 10). Du point de vue cristallin, la région B possède une concentration importante en imperfections par suite de la désorganisation poussée du réseau. Quant à la zone A, la modification brutale du plan cristallin superficiel qui la caractérise s'accompagne de défauts primaires, d'autant plus que le Sulfure de Cadmium observé, destiné à des études de photoconductivité (18), contient des traces de cuivre volontairement introduites. Il est alors logique de penser que les atomes étrangers se placent de préférence aux points où le réseau tend à se modifier.

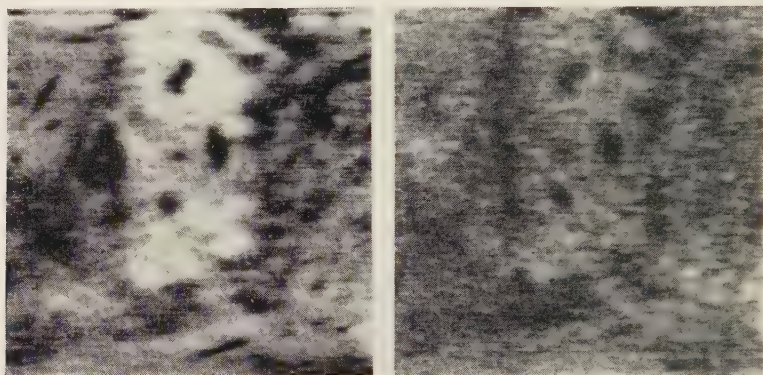
En plus de la localisation de l'émission lumineuse en des zones bien précises de la surface du cristal, notre technique, associée à l'emploi de filtres, permet de constater que les différentes régions luminescentes ne se comportent pas de la même manière : certaines émettent des radiations dans une large bande de longueur d'onde, d'autres, au contraire, semblent n'émettre que dans un domaine spectral bien déterminé.

Il faut tout d'abord noter que les intensités des images de la figure 11 ne sont pas comparables car l'absorption des filtres varie de l'un à l'autre et la réponse du photomultiplicateur dépend de la longueur d'onde. Néanmoins, on constate sur ces clichés que la zone B apparaît quel que soit le filtre interposé. La région A au contraire n'est pas visible sur la photographie 11 a) ; très intense sur 11 b), elle tend ensuite à disparaître sur 11 c).

Les courbes de transmission des filtres (figure 9) permettent de préciser que, dans ces conditions, l'émission lumineuse de la zone A se situe entre 5000 et 5500 Å. Ce résultat est en excellent accord avec les travaux de Bleil et Coll. (19) qui ont trouvé, pour le Sulfure de Cadmium frappé par un faisceau électronique d'intensité spécifique élevée, un pic d'émission vers 5200 Å et une émission plus faible dans le rouge.

Ainsi certaines plages émettent simultanément les deux bandes rouge et verte avec des intensités relatives variables (zone B). D'autres,

par contre, ne fournissent que la radiation verte (zone A). Dans ce cas, elles doivent disparaître de l'image si on interpose un filtre coupant toutes les longueurs d'onde inférieures à 6200 Å (filtre Schott RG 1). Les photographies de la figure 13 illustrent très nettement ce phénomène.



a) sans filtre

b) même zone avec filtre rouge

Figure 13. — ($\times 250$)

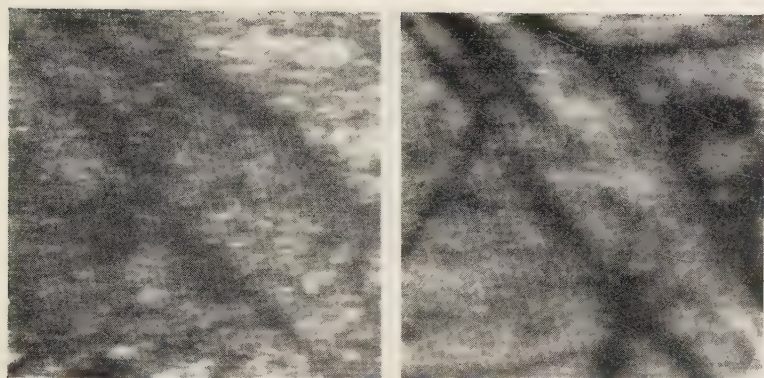
(On remarquera que, pour n'obtenir qu'un faible contraste sur l'image 13 b), il a été nécessaire d'augmenter beaucoup l'amplification électronique et d'introduire ainsi un bruit de fond considérable).

Enfin, nous avons observé qu'une diminution de la densité électronique du pinceau analyseur affecte l'intensité des images reproduites par la figure 11, à l'exception de la photographie 11 c).

Il faut donc conclure que l'émission vers 5200 Å s'affaiblit, en même temps que la densité électronique incidente, au profit d'une émission située vers de plus grandes longueurs d'onde. Plusieurs auteurs (20) (21) (22) ont d'ailleurs signalé ce phénomène et montré que, pour une tension d'accélération constante des électrons incidents, le rapport des intensités de ces deux bandes dépend de la densité électronique : la réduction de cette dernière s'accompagnant du renforcement relatif de l'émission rouge au détriment de la verte.

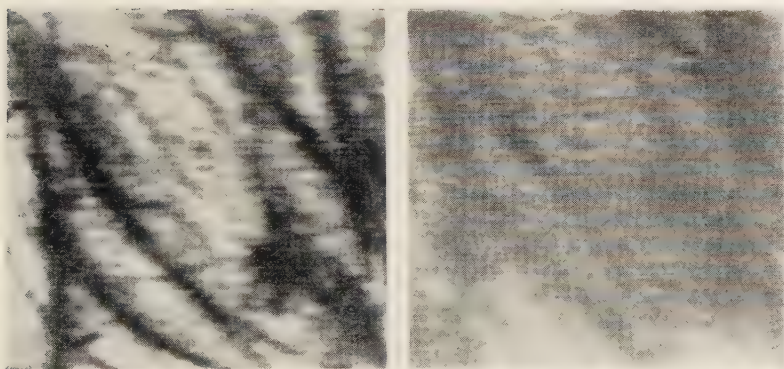
3) Influence de la température.

D'une façon très générale, nous avons constaté que, dans le domaine de température déjà précisé (90°K - 450°K), les deux émissions varient en sens opposé de façon sensiblement continue : un abaissement de température renforce le rouge alors qu'au contraire, le vert se trouve accru par chauffage. Les figures 14 et 15 mettent ces évolutions en évidence.



a) 20°C. filtre rouge. b) — 150°C. filtre rouge même zone

Figure 14. — ($\times 250$)



a) 20°C. filtre rouge. b) 100°C. filtre rouge même zone

Figure 15. — ($\times 250$)

4) Conclusion.

Avec ce dispositif, il n'est pas possible d'effectuer un examen spectroscopique du phénomène et de détecter les faibles déplacements éventuels des longueurs d'onde émises. Nous nous sommes donc borné à apprécier les modifications des intensités lumineuses.

Ces études ont été complétées au laboratoire (22) à l'aide d'un appareil d'analyse spectrale permettant de soumettre l'échantillon à une excitation électronique comparable à celle du microscope à balayage. Les renseignements quantitatifs ainsi fournis ont confirmé nos observations. L'ensemble des résultats nous a conduit à envisager, pour ce phénomène, une interprétation dans laquelle on attribue un rôle fondamental aux centres F' (23).

DEUXIEME PARTIE

ÉTUDE DES HALOGÉNURES ALCALINS

Les résultats obtenus avec le Sulfure de Cadmium montrent l'intérêt du microscope à balayage pour l'étude de la cathodoluminescence, dans la mesure où n'apparaît aucun phénomène important de persistance lumineuse.

Nous l'avons donc utilisé pour tenter de mettre en évidence quelques propriétés de la cathodoluminescence des halogénures alcalins.

INTRODUCTION

Les échantillons employés pour cette étude ont été soit des couches vaporisées sous vide, soit des monocristaux de quelques mm^3 élaborés par évaporation lente d'une solution saturée ou par clivage de gros monocristaux (*).

D'une façon générale, la luminescence des halogénures alcalins provoquée par excitation électronique correspond à une ou deux bandes larges dont le maximum, pour les corps que nous avons étudiés, se situe approximativement aux valeurs suivantes : (24)

NaCl	: 5750 Å
KCl	: 4250 Å
KBr	: 4500 Å
KI	: 4800 et 5500 Å
LiF	: 5250 et 5750 Å.

Toutes les régions émissives de la surface fournissent la même réponse : l'interposition de filtres produit seulement une variation de luminosité de l'image dans son ensemble. Ce comportement est donc très différent de celui du Sulfure de Cadmium pour lequel la longueur d'onde émise variait d'un point à l'autre de la surface.

* aimablement fournis par la Maison « Quartz et Silice ».

CHAPITRE I

MISE EN EVIDENCE D'UNE VARIATION D'EMISSION LUMINEUSE

Nous avons tout d'abord constaté que l'intensité de la lumière émise par les halogénures alcalins pouvait croître ou décroître en cours d'observation (25).

Plusieurs moyens simples permettent de mettre en évidence une telle variation d'émission lumineuse :

1°) Le grossissement de l'image est maintenu à une valeur bien déterminée et on examine pendant quelques minutes une région de la surface. On provoque ensuite un léger déplacement de la zone observée de façon à conserver, dans le champ de l'image, une partie de l'aire préalablement irradiée. Une différence d'émissivité entre cette dernière et la région voisine se traduit, sur l'image, par une plage claire

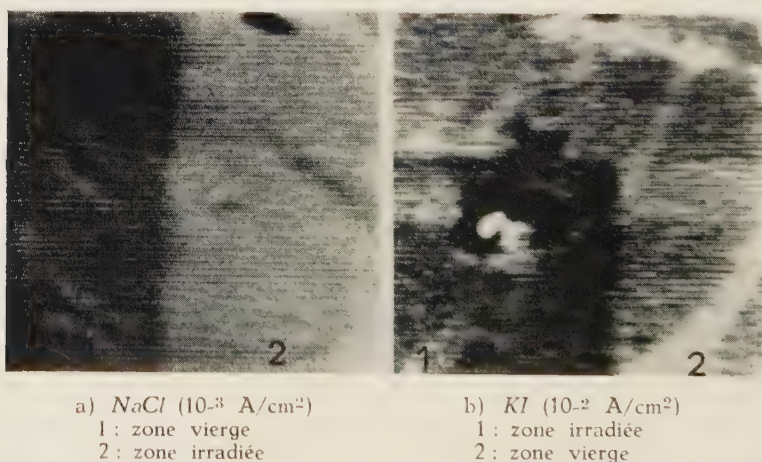
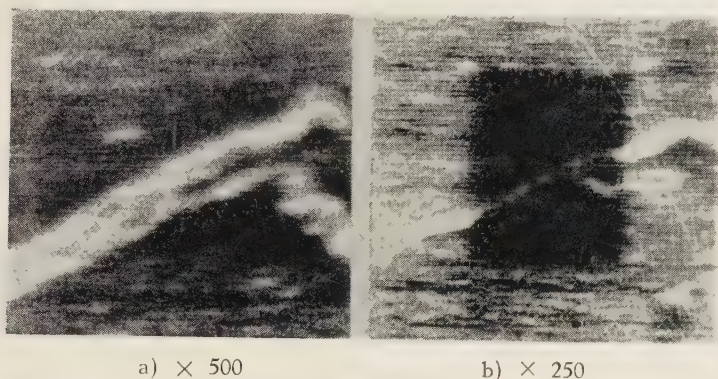


Figure 16. — ($\times 250$)

et une plage sombre comme le montrent les photographies de la figure 16.

2^o) On peut encore former, à faible grossissement ($\times 150$ par exemple) l'image d'une zone préalablement observée à un grossissement plus fort. Celle-ci apparaîtra alors comme un carré clair ou un carré sombre au centre de l'image. Les figures 17 et 18 illustrent ce phénomène.



a) $\times 500$

b) $\times 250$

Figure 17. — KI (10^{-3} A/cm²)

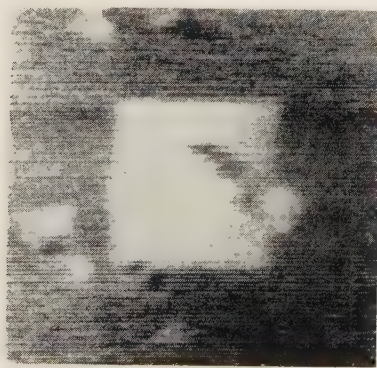


Figure 18. — ($\times 250$) KCl (10^{-1} A/cm²)

La figure 17 est relative à une couche vaporisée d'Iodure de Potassium sur laquelle le bombardement électronique provoque une réduction de l'intensité lumineuse émise. L'image 17 b), faite au grossissement $\times 250$, permet de constater que la zone préalablement observée au grossissement $\times 500$ (photographie 17 a) est peu émissive : le détail du centre de l'image, très lumineux à gauche, est presque invisible à droite.

3^o) Il existe enfin une autre possibilité : il suffit d'interrompre le balayage et de déplacer, à faible vitesse, la sonde électronique sur la surface de l'objet en alimentant les bobines de déflexion par un courant continu variant lentement. On constate, en formant ensuite l'image de cette région, que le spot laisse sur l'échantillon une trace qui, suivant les conditions expérimentales, apparaît comme une ligne sombre ou brillante.

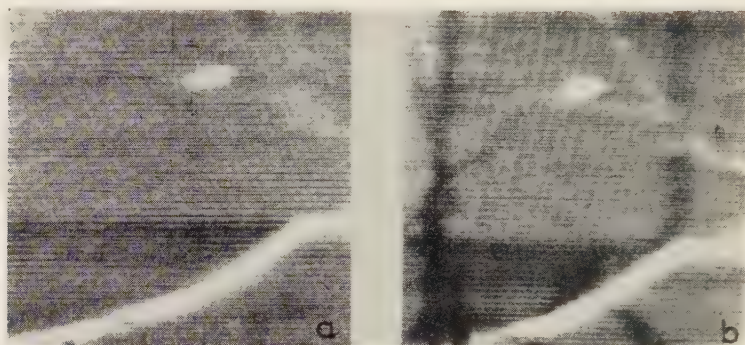


Figure 19. — ($\times 250$) LiF (10^{-2} A/cm²)



Figure 20. — ($\times 250$) NaCl (10^{-2} A/cm²)

Les photographies de la figure 19 représentent, en 19 a), la surface d'un monocrystal de LiF, et en 19 b), la même zone sur laquelle le spot a laissé une traînée sombre. Enfin on distingue nettement sur la figure 20 les traînées claires provoquées par le spot analyseur à la surface d'un monocrystal de NaCl.

CHAPITRE II

RESULTATS OBTENUS

Il nous est facile de modifier les conditions expérimentales en faisant varier divers facteurs :

- excitation électronique de l'objet,
- structure de l'échantillon (monocristal ou couches vaporisées),
- durée totale de l'observation,
- température de l'échantillon.

Tous ces paramètres interviennent dans l'évolution de l'intensité lumineuse émise sous l'action du bombardement primaire. Nous nous sommes donc efforcés de dégager l'influence de chacun d'eux.

I. — INFLUENCE DES CONDITIONS D'EXCITATION ELECTRONIQUE

L'excitation électronique de l'échantillon est caractérisée par la puissance spécifique du faisceau incident ainsi que par la durée et la période des passages du spot en un point donné de la surface de l'objet. On fera varier ces grandeurs en modifiant l'intensité du faisceau, son accélération, le grossissement et la fréquence image.

L'intensité de la lumière émise augmente avec l'énergie des électrons primaires. Néanmoins, nous avons volontairement conservé une tension d'accélération constante et égale à 5 KV pour nos expériences sur les halogénures alcalins.

Le choix de cette valeur résulte d'un compromis : en effet, la comparaison des images obtenues grâce aux photons de cathodolumines-

cence et au moyen des électrons secondaires ou réfléchis provenant de la surface de l'objet constitue une possibilité importante de notre méthode. Bien que le coefficient d'émission secondaire δ des halogénures alcalins (26) (27) soit maximum lorsque la tension d'accélération des électrons incidents est voisine de 1500 V, sa valeur reste néanmoins très supérieure à l'unité quand l'énergie des primaires est égale à 5 KeV. Dans ce cas, les électrons issus de l'échantillon que l'on recueille pour former l'image électronique comprennent un pourcentage élevé de secondaires vrais. Il est donc possible de mettre en évidence des variations locales de δ . En outre, l'intensité de la lumière émise dans ces conditions est suffisante pour que les images de luminescence puissent s'obtenir sans l'appoint d'une amplification électronique importante.

Donc, pour une fréquence image fixée, et puisque la tension d'accélération des électrons incidents est maintenue constante, l'excitation électronique de l'objet sera fonction du grossissement et de l'intensité primaire. Mais ces deux facteurs jouent un rôle semblable, car ils déterminent en fait la quantité d'électrons reçue par un point de la surface au cours de chaque image.

1. *Cas d'un monocristal.*

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- température de l'objet + 20°C,
- vitesse de balayage : 1 image en 4 secondes,
- durée de l'observation : 1 minute environ.

Au grossissement $\times 150$ une activation de l'émission lumineuse se produit, quel que soit l'halogénure, quand la densité électronique incidente est égale ou inférieure à 10^{-3} A/cm².

Si on augmente progressivement l'excitation, on constate que l'accroissement de la luminescence fait place à une diminution qui apparaît en premier lieu sur KI et LiF, puis approximativement au même moment sur les trois autres halogénures. Ensuite, la fluorescence de NaCl subit très vite une nouvelle exaltation, tandis qu'une excitation plus importante (voisine de 1 A/cm²) est nécessaire, avec KCl et KBr, pour obtenir le même résultat. Par contre nous n'avons jamais pu faire réapparaître l'activation de la luminescence avec des échantillons de KI ou LiF.

Aux grossissements $\times 250$ et $\times 400$, on assiste à une évolution de la fluorescence identique à celle décrite ci-dessus, le début de différents stades se trouvant simplement décalé du côté des faibles densités d'irradiation.

Au grossissement $\times 500$: d'une façon tout à fait systématique, un bombardement électronique peu intense provoque, sur tous les halogénures, une réduction de la lumière émise.

Puis, si on fait croître sans cesse l'excitation, on observe une exaltation de la luminescence qui se produit tout d'abord avec NaCl, puis avec KCl et KBr, et finalement avec KI et LiF.

Enfin, lorsque la densité électronique est maximum (1 A/cm^2), la perturbation ainsi créée se forme sur NaCl dès le premier balayage, et seulement après trois ou quatre sur KCl ou KBr. Il faut par contre attendre 20 à 30 secondes pour la voir apparaître sur les monocristaux de KI ou LiF.

2. *Cas d'une couche vaporisée (figure 17).*

Dans les mêmes conditions expérimentales, le bombardement électronique s'accompagne d'une réduction de l'intensité lumineuse émise quels que soient l'halogénure, le grossissement et la densité électronique incidente. Cependant, au grossissement $\times 500$, une excitation intense voisine de 1 A/cm^2 provoque toujours une activation de la luminescence.

Dans le tableau I sont rassemblés les résultats ainsi obtenus.

3. *Remarques sur ces résultats.*

a) *Influence de la nature et de la structure de l'échantillon.*

On a toujours constaté que l'évolution de l'intensité lumineuse émise sous excitation électronique par KI était identique à celle de LiF et que, d'une manière analogue, KCl avait un comportement semblable à KBr. Aussi, par mesure de simplification, nous avons classé dans le tableau I les monocristaux des cinq halogénures alcalins en trois groupes distincts.

En outre, les résultats relatifs aux couches vaporisées ont presque exclusivement été obtenus avec des dépôts de KI, KCl et NaCl.

L'examen de ce tableau met en évidence le comportement identique des cinq monocristaux étudiés : pour une faible irradiation, on assiste à un accroissement de la luminescence qui fait place ensuite à une diminution si l'excitation électronique devient plus intense ; enfin, pour une excitation très grande, la fluorescence subit de nouveau une nette exaltation.

Seule l'importance des différents stades dépend de l'halogénure lui-même et de sa provenance.

On remarque, de plus, que l'évolution de la luminescence des couches vaporisées est indépendante de leur nature et qu'aucune activation ne se produit sous faible irradiation.

TABLEAU I

- 1) Température de l'objet : 20°C
- 2) Vitesse de balayage : 1 image en 4 secondes.
- 3) Durée de l'observation : 1 minute.
- 4) Radiations utilisées : 2500 à 6500 Å environ.

MONOCRISTAL

Densité électronique (A/cm ²)	Grossissement	KI-LiF	KCl- KBr	NaCl
10 ⁻³	× 150 × 250 × 400 × 500			
10 ⁻²	× 150 × 250 × 400 × 500			
10 ⁻¹	× 150 × 250 × 400 × 500			
1	× 150 × 250 × 400 × 500			

COUCHES VAPORISEES

Densité électronique (A/cm ²)	Grossissement	KI	KCl	NaCl
< 10 ⁻¹	× 150 × 250 × 400 × 500			
> 10 ⁻¹	× 150 × 250 × 400 × 500			

augmentation de la luminescence
 diminution de la luminescence

b) Réversibilité du phénomène.

Si la densité électronique n'excède pas 10^{-1} A/cm², le phénomène présente une réversibilité parfaite : la restauration des propriétés initiales, c'est-à-dire la disparition des zones activées ou désactivées, s'effectue en un temps variant de quelques minutes à quelques heures.

On ne peut donc pas attribuer la modification de l'émission lumineuse à une altération permanente de la surface. Ceci est d'ailleurs confirmé par les images d'émission secondaire (figure 21 c) sur lesquelles nous n'avons jamais constaté de différence entre une zone vierge et une zone bombardée pendant plusieurs minutes.



Figure 21. — ($\times 250$) KI

Les trois photographies de la figure 21 illustrent ce qui précède :

— l'image 21 a) réalisée au grossissement $\times 250$ représente la surface d'un monocristal de KI : une irradiation de 10^{-3} A/cm² a provoqué un accroissement de l'intensité lumineuse émise.

— en 21 b) est reproduite la même zone observée également au grossissement $\times 250$. La photographie a été faite 1 heure après la précédente pour permettre au cristal de retrouver ses propriétés initiales. On remarque, au centre du cliché, la région dont la fluorescence a été réduite par un examen préalable effectué au grossissement $\times 500$ avec une densité électronique incidente de 10^{-2} A/cm².

— enfin en 21 c) l'image électronique de la même surface, réalisée immédiatement après la photographie 21 b), permet de vérifier que la surface du cristal n'a pas été altérée par le faisceau électronique primaire.

c) Etude parallèle de l'émission secondaire.

L'accroissement de l'émission lumineuse observé sous forte intensité électronique (figure 18) provient d'une perturbation qui se produit dès les premiers balayages et dont la persistance peut atteindre plusieurs jours à l'abri de la lumière. Dans ce cas, le faisceau incident

laisse une tache colorée à la surface de l'objet : bleue sur KCl ou verte sur KI par exemple. Précisons que cette tache est plus nette sur une couche vaporisée que sur un monocristal.

Enfin, l'image d'émission secondaire d'un monocristal se trouve modifiée : une zone examinée au fort grossissement avec une densité électronique élevée devient de plus en plus brillante, mais ce phénomène ne commence à apparaître qu'après un temps voisin d'une minute qui ne semble pas dépendre de l'halogénure. Le même résultat peut être obtenu avec un grossissement inférieur à condition de prolonger le temps d'irradiation : par exemple, une dizaine de minutes est nécessaire lorsque l'observation a lieu au grossissement $\times 150$. L'exaltation de δ , très nette avec les monocristaux, n'a jamais pu être mise en évidence de façon systématique sur des couches vaporisées : les images d'émission secondaire de ces dernières sont en effet peu sensibles au temps et à l'intensité d'irradiation.

La figure 22 représente au grossissement $\times 250$ la surface d'un monocristal de KCl. On remarque l'accroissement de l'émission secondaire provoqué par un examen de deux minutes au grossissement $\times 500$ avec un faisceau analyseur de densité égale à 1 Å/cm^2 .



Figure 22. — ($\times 250$) Image d'émission secondaire de KCl

Cette activation de l'émission secondaire sous très forte irradiation persiste, elle aussi, plusieurs jours à l'abri de la lumière. Mais nous ne pouvons pas dire si sa durée de vie est égale ou non à celle de la perturbation de l'émission lumineuse. En effet, la médiocre précision avec laquelle est déterminée la valeur de la densité électronique incidente ne permet pas d'effectuer, plusieurs fois de suite, une irradiation rigoureusement identique d'un même échantillon. En outre, la disparition de ces perturbations ne peut être contrôlée que si on réalise des images de l'échantillon. Il en résulte alors une série d'irradiations supplémentaires de l'objet et, par suite, la modification des conditions d'excitation initiales.

d) *Influence de la conductibilité électrique de l'objet.*

Bien qu'on ne puisse attribuer ces variations d'émission lumineuse à une altération permanente de la surface sous l'action du bombardement électronique, nous avons voulu vérifier si la décroissance de la luminescence n'était pas due à la mauvaise conductibilité électrique des halogénures. En effet, l'échantillon pourrait se charger superficiellement et perturber ainsi le faisceau incident. Il faut, toutefois, renoncer à cette hypothèse pour trois raisons :

a) Les images d'émission secondaire seraient également affectées, contrairement à nos observations.

6) Cet effet devrait disparaître si on décharge localement la surface. Pour cela, nous avons réalisé le montage représenté sur la figure 23.

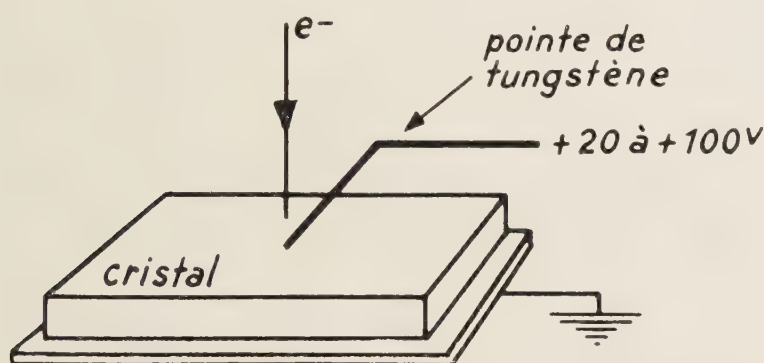


Figure 23

Un cristal mince, placé sur un support métallique, est en contact avec une pointe de tungstène polarisée positivement (+ 20 à + 100 V). Au voisinage immédiat de la pointe, les charges électriques ne devraient pas s'accumuler et on constaterait une luminescence normale. En fait, même très près du point de contact, on n'observe aucune modification dans l'atténuation de la luminescence.

γ) Enfin, le comportement d'une couche vaporisée devrait être différent selon que son support est isolant (monocristal de même nature ou de nature différente) ou conducteur (feuille d'argent reliée à la masse).

Support isolant : lorsqu'une couche vaporisée très mince est déposée sur un monocristal, on peut admettre qu'elle se trouve, du point de vue électrique, dans les mêmes conditions que la surface du monocristal lui-même. De plus, certains films ont été vaporisés très lentement sur un monocristal de même nature dont la température était de l'ordre de 100°C.

Support métallique : des feuilles d'argent servent de support à des dépôts de très faible épaisseur. Dans ces conditions, l'échantillon ne devrait pas se charger superficiellement sous l'action du bombardement primaire.

Ces objets de conductibilité électrique très diverse ont été observés et, en aucun cas, nous n'avons trouvé de différence dans l'évolution de l'intensité lumineuse qu'ils émettent sous bombardement électronique. Un exemple nous est d'ailleurs fourni par la figure 17 où le détail lumineux du centre de l'image n'est autre que la zone de séparation de deux couches d'épaisseur très différente vaporisées sur un support métallique.

4. Conclusion.

L'ensemble de ces remarques prouve que c'est bien le nombre d'électrons reçus par un point de l'échantillon au cours de chaque image qui est à l'origine des variations de l'intensité lumineuse émise par les monocristaux ou les couches vaporisées d'halogénures alcalins.

D'ailleurs, les observations effectuées avec une vitesse de balayage plus rapide (1 image par seconde) confirment cette hypothèse : les diverses évolutions de la fluorescence qui viennent d'être décrites restent les mêmes, mais l'examen avec la même intensité primaire et une vitesse de balayage plus lente d'une zone ainsi perturbée efface rapidement la première perturbation.

II. — INFLUENCE DE LA DUREE DU BOMBARDEMENT

Les résultats précédents sont relatifs à des examens d'une durée inférieure à une minute. Mais lorsqu'on prolonge l'observation, c'est-à-dire le temps de bombardement de la surface, le comportement de cette dernière n'est pas le même suivant la densité du faisceau incident et suivant le sens de l'évolution initiale. Nous avons ainsi été amené à classer les phénomènes observés de la manière ci-dessous :

1) *Cas d'une diminution initiale de la luminescence.*

Quelle que soit l'intensité électronique du faisceau explorateur, la décroissance se produit de façon régulière, continue, et la luminosité de la plage observée se stabilise en quelques minutes. L'émission d'une zone vierge, contiguë à une zone déjà irradiée, paraît au cours des premiers balayages d'autant plus intense que la région observée l'a été plus longtemps. Puis elle décroît progressivement et, au bout d'un certain temps, on ne décèle aucun contraste.

2) *Cas d'un accroissement initial de la luminescence.*

Si la densité électronique incidente est faible (inférieure à 10^{-1} A/cm²) le phénomène possède toujours un caractère progressif, mais il passe généralement par un maximum au bout d'un temps de l'ordre de 1 à 2 minutes (10 à 20 balayages complets). Ainsi, lorsqu'on forme l'image d'une zone irradiée pendant plusieurs minutes et de la région vierge contiguë, cette dernière apparaît tout d'abord la plus sombre, puis, après trois ou quatre balayages, le contraste s'inverse et elle devient la plus brillante. Il faut prolonger l'examen encore quelques minutes pour qu'aucune différence d'émission entre ces deux zones ne devienne perceptible.

Si, par contre, la densité électronique du faisceau explorateur dépasse 10^{-1} A/cm² environ, l'intensité lumineuse ne cesse de croître et se stabilise après une trentaine de balayages. Rappelons que, dans ce cas, des centres colorés sont ensuite visibles sur l'objet à température ambiante.

3) *Remarques sur ces résultats.*

Nous avons constaté ces phénomènes de façon systématique et très reproductible sur cinq halogénures : KI, LiF, KCl, KBr et NaCl. Seuls les temps d'évolution dépendent de la nature de l'échantillon.

D'autre part, il faut préciser que, quelle que soit la densité du faisceau électronique incident, la perturbation créée par une irradiation de plusieurs minutes persiste longtemps : plusieurs jours sont nécessaires pour obtenir la restauration des propriétés initiales si l'échantillon est maintenu à température ambiante et à l'abri de la lumière.

Enfin, de même que les précédentes, ces observations peuvent être réalisées à différents grossissements et à diverses vitesses de balayage. D'une manière générale, l'augmentation du grossissement (qui réduit l'aire balayée sur l'objet) ou la diminution de la vitesse de balayage provoquent toujours une évolution dans le même sens que l'accroissement de l'intensité incidente.

III. — INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Il est bien connu que la cathodoluminescence subit des modifications importantes avec la température (28) (29). Nous avons donc repris les mêmes expériences en portant l'échantillon à diverses températures comprises entre -180°C et $+150^{\circ}\text{C}$. On règle l'excitation électronique de l'objet comme précédemment (en agissant à la fois sur la valeur du grossissement ou de la densité électronique incidente), la vitesse de balayage restant fixée à une image en 4 secondes et la durée de l'observation inférieure à une minute.

1. Examens à -180°C (30).

a) Conditions expérimentales et résultats obtenus.

Le support métallique de l'échantillon est refroidi, comme nous l'avons déjà signalé, par circulation, à l'intérieur du porte-objet, d'azote liquide dont le débit peut être aisément réglé. Le régime thermique dépendant de ce dernier, nous avons pu le choisir suffisamment lent pour éviter toute stimulation thermique de la luminescence (31) et diminuer ainsi les risques de détérioration de la structure des monocristaux. Pour nos expériences, nous avons adopté une vitesse de refroidissement voisine de 5°C par minute.

Nous résumons les résultats obtenus dans le tableau II. Par mesure de simplification, nous n'avons indiqué que les observations effectuées aux grossissements extrêmes ($\times 150$ et $\times 500$), les grossissements intermédiaires traduisant toujours une évolution continue.

TABLEAU II

- 1) Température de l'objet : -180°C .
- 2) Vitesse de balayage : 1 image en 4 secondes.
- 3) Durée de l'observation : 1 minute.
- 4) Radiations utilisées : 2500 à 6500 Å environ.

Densité électronique ($\text{\AA}/\text{cm}$)	Grossissement	KI - LiF		KCl - KBr		NaCl	
		Mono-cristal	Couches vaporisées	Mono-cristal	Couches vaporisées	Mono-cristal	Couches vaporisées
10^1 à 10^2	$\times 150$ $\times 500$						
10^2 à 10^3	$\times 150$ $\times 500$						
$>10^3$	$\times 150$ $\times 500$						

* très faible

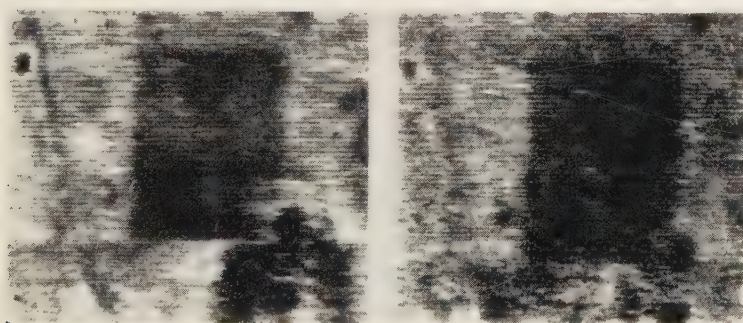
augmentation de la luminescence
 diminution de la luminescence

b) *Remarques sur ces résultats.*

1) A basse température, le comportement de LiF est identique à celui de KI; il en est de même en ce qui concerne KCl et KBr. Aussi, comme précédemment, nous avons réparti dans le tableau II les cinq halogénures étudiés en trois groupes distincts.

2) Quelles que soient les conditions d'irradiation (vitesse de balayage, intensité du faisceau etc...) un affaiblissement régulier de la luminescence se produit quand la température décroît à partir de l'ambiante. Ce phénomène évolue de façon continue et nous n'avons pas trouvé de température critique à laquelle se produirait une variation brutale d'émission lumineuse.

Cet effet, que le microscope à balayage nous permet d'observer mais non de mesurer en valeur absolue, est cependant assez limité : l'obtention d'une image à -180°C est encore tout à fait possible. Mais, parallèlement à l'affaiblissement de l'intensité lumineuse totale émise, nous avons toujours constaté que la définition des images était moins bonne à basse température qu'à l'ambiante. La figure 24 illustre



a) 20°C

b) -180°C

Figure 24. — ($\times 250$).KI.(10^{-2} A/cm 2)

d'ailleurs ce phénomène. Les deux photographies représentent la même zone de la surface d'un monocristal de KI observé, à 20°C puis à -180°C , avec des conditions d'excitation électronique identiques :

— en 24 a), une irradiation au grossissement $\times 500$ a provoqué une désactivation de la surface.

— par suite du déclin de la luminescence avec la température, la réalisation du cliché 24 b) a nécessité une amplification électronique plus importante (présence de bruit de fond). De plus, la désactivation effectuée à 20°C demeure visible à la température de l'azote liquide. Enfin, on constate la perte de définition de l'image.

3) De l'examen du tableau II, il ressort qu'un bombardement électronique de densité inférieure à 10^{-1} A/cm² provoque toujours une réduction de l'émission lumineuse, quelles que soient la nature et la structure de l'objet examiné.

On remarque aussi qu'une irradiation intense effectuée au grossissement $\times 500$ produit une exaltation de la fluorescence sur tous les échantillons, à l'exception des couches vaporisées de NaCl.

Il faut d'ailleurs noter le comportement à peu près identique des monocristaux de NaCl. Sur ces derniers, on peut réaliser un « carré blanc » et montrer de cette manière l'augmentation de la luminescence. Mais l'intensité lumineuse émise est faible et la durée de vie de la perturbation n'excède pas trois balayages : une observation de quelques secondes au grossissement $\times 150$ de la zone initialement bombardée suffit à inverser le contraste et transformer le carré blanc en un carré sombre.

4) L'influence du refroidissement de l'objet sur l'évolution de l'intensité lumineuse qu'il émet sous bombardement électronique est mise en évidence par la comparaison des tableaux I et II.

a) *Monocristal.*

L'activation de l'émission lumineuse, provoquée par une faible irradiation et observée à 20°C sur les cinq halogénures étudiés, fait place à une désactivation quand l'échantillon est à la température de l'azote liquide.

Si le bombardement très intense de l'objet est à l'origine d'un accroissement de la lumière émise aussi bien à l'ambiante qu'à — 180°C, des différences apparaissent suivant la nature du monocristal examiné :

— pour KCl et KBr, nous avons observé un comportement à peu près indépendant de la température.

— pour KI et LiF, nous avons noté que l'intensité lumineuse engendrée par une telle irradiation croissait d'autant plus vite, avant de se stabiliser, que la température était plus basse.

— en ce qui concerne NaCl, le tableau I montre que le bombardement primaire provoque presque constamment une exaltation de la luminescence. Celle-ci, par contre, ne peut être observée à — 180°C que si l'excitation est très grande et, en outre, comme nous venons de le voir, sa persistance n'excède pas alors trois balayages.

b) *Couches vaporisées.*

L'évolution de la luminescence de tels échantillons n'est pas affectée par l'abaissement de température. Comme à l'ambiante, on assiste pour tous les halogénures à une diminution de la fluorescence quelles que soient les conditions d'irradiation, sauf si l'examen a lieu au grossissement $\times 500$ avec une densité électronique incidente voisine de 1 A/cm² : dans ce cas, la luminescence subit une exaltation.

Mais, pour un halogénure donné, l'intensité émise est plus faible à basse température qu'à 20°C. D'ailleurs avec NaCl, l'activation n'apparaît jamais, alors qu'elle est décelable à la température ambiante.

5) Nous rappellerons que, pour la formation de l'image, notre instrument n'utilise que les photons dont la longueur d'onde est comprise entre 2500 Å et 6500 Å environ. Aussi pourrait-on penser que la décroissance de l'intensité lumineuse ne serait qu'apparente et proviendrait d'un déplacement des longueurs d'onde émises en dehors de la zone de sensibilité du photomultiplicateur. Mais nous devons exclure cette possibilité d'accroissement de luminescence dans d'autres régions spectrales. En effet :

— Des essais effectués en recueillant des longueurs d'onde plus grandes (avec le photomultiplicateur 6911 de Du Mont) ou plus courtes (avec le 51 UVP Radiotechnique) n'ont mis en évidence aucune évolution importante.

— Une étude spectroscopique (identique à celle effectuée sur CdS) (22) de monocristaux d'halogénures alcalins refroidis jusqu'à — 80°C a permis de constater, dans cette gamme de température, un affaiblissement sensible de la luminescence, sans qu'aucun déplacement de longueur d'onde n'ait pu être décelé.

6) En ce qui concerne l'influence de la durée de bombardement, on peut dire que, d'une façon très générale, le comportement des échantillons est le même qu'à la température ambiante.

Nous préciserons toutefois une différence importante : lorsque la densité électronique incidente est grande, des taches colorées apparaissent à la surface de l'objet, même si le bombardement prolongé engendre une diminution de l'intensité lumineuse émise. Ces centres de couleur, visibles à — 180°C, ne disparaissent pas quand on laisse l'échantillon revenir à 20°C.

7) Le refroidissement de l'objet ne l'affecte pas de façon permanente. Les zones n'ayant pas été soumises au bombardement électronique à basse température retrouvent intégralement les propriétés qu'elles possédaient auparavant à la température ambiante. En particulier, l'activation de l'émission lumineuse sous faible irradiation réapparaît sur les monocristaux.

Par contre, toutes les perturbations provoquées par le faisceau analyseur à — 180°C persistent après retour à 20°C.

8) Notre dernière remarque sera relative aux images électroniques des monocristaux : elles sont d'autant plus brillantes que la température est plus basse. On met ainsi en évidence une activation progressive de l'émission secondaire, parallèle à la décroissance de la luminescence. Cet accroissement du coefficient δ lorsque la température s'abaisse avait déjà été signalé par Petzel (32) pour le Chlorure de

Potassium : avec des électrons primaires accélérés sous 6 KV, cet auteur observait une augmentation de 50 % de δ quand la température variait de 300°K à 90°K.

Mais, en plus de cet accroissement progressif de δ , l'irradiation intense d'un monocristal effectuée au grossissement $\times 500$ provoque une exaltation très nette de l'émission secondaire, exaltation apparaissant plus rapidement (20 à 30 secondes) qu'à température ambiante. Il est d'ailleurs possible de l'obtenir avec des grossissements inférieurs : en particulier au grossissement $\times 150$, il suffit de prolonger pendant trois ou quatre minutes le temps de bombardement. Précisons que des centres colorés visibles apparaissent sur l'objet toutes les fois qu'on observe cette activation de δ .

Enfin, de même qu'à 20°C, ces phénomènes ne se produisent pas avec des couches vaporisées.

2. Examens à + 150°C (33).

a) Conditions expérimentales et résultats obtenus.

La résistance Ni-Cr servant à élever la température de l'objet est montée en série avec un rhéostat et une batterie d'accumulateurs. Il est possible ainsi d'obtenir un réglage précis de la vitesse de chauffage. Nous avons adopté pour nos expériences une élévation de température égale à 5°C par minute.

Le comportement des échantillons à haute température dépend essentiellement de leur structure :

α) Monocristal.

L'augmentation de la température modifie considérablement les phénomènes observés. On constate :

- d'une part, une diminution générale très nette de l'émission lumineuse accompagnée d'une atténuation presque totale du contraste,
- d'autre part, la disparition complète des phénomènes d'activation et de désactivation quelle que soit l'intensité électronique incidente.

6) Couche vaporisée.

La fluorescence décroît plus légèrement et les phénomènes d'activation et de désactivation ne disparaissent que si l'intensité primaire demeure peu intense. Lorsqu'elle dépasse 10^{-1} A/cm² environ, le bombardement provoque une faible réduction de l'émission lumineuse avec tous les halogénures.

b) Remarques sur ces résultats.

α) Aucune trace colorée n'apparaît sur l'objet même si l'intensité du faisceau analyseur est très grande. D'ailleurs, le chauffage à 150° efface toute perturbation colorée visible à la température ambiante.

6) Dans tous les cas, nous avons constaté une parfaite réversibilité : au cours du refroidissement, l'image reprend peu à peu son aspect antérieur et l'échantillon retrouve ses propriétés initiales, même s'il a été longuement irradié.

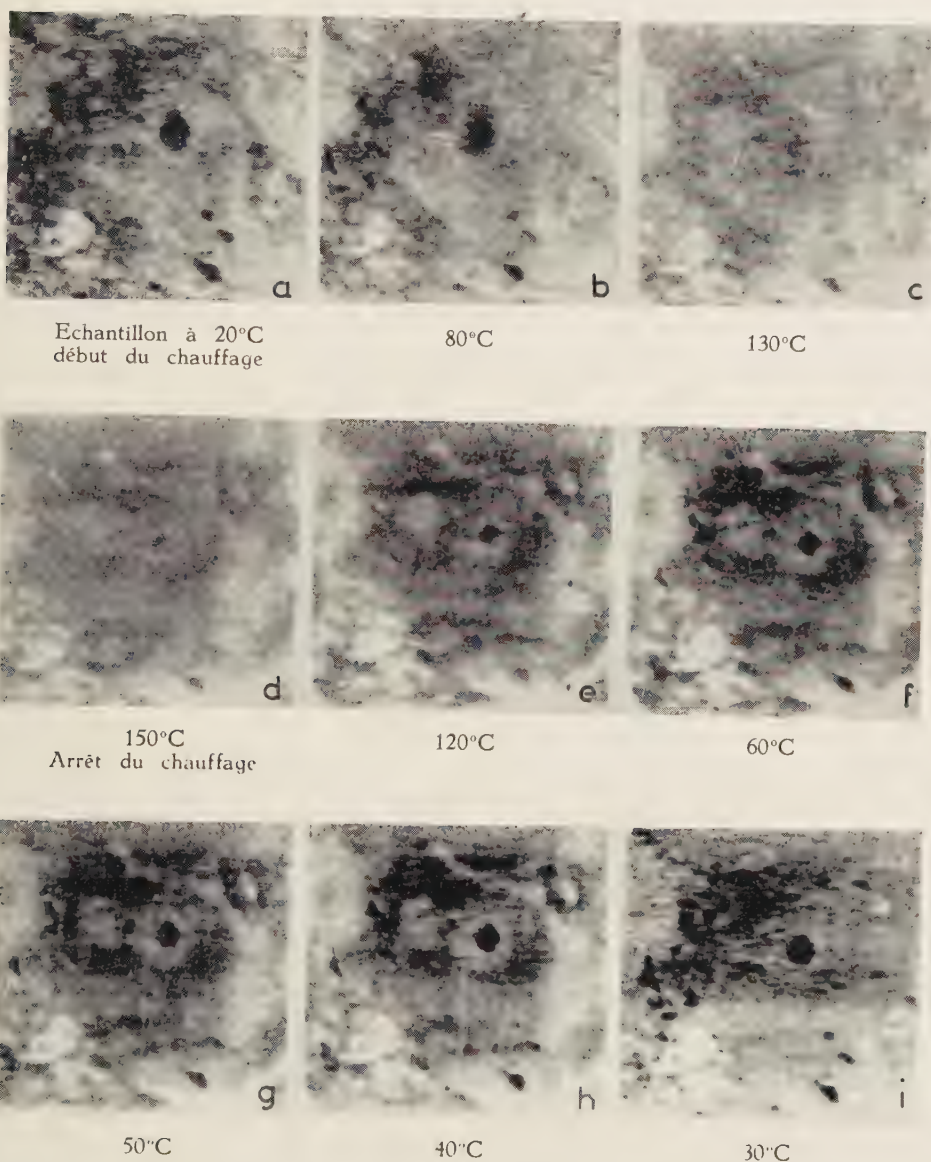


Figure 25. — ($\times 250$)

Les photographies de la figure 25 illustrent l'influence du chauffage sur la cathodoluminescence d'un monocristal de KI. La diminution de l'intensité lumineuse émise accompagnée de la disparition du contraste apparaît très nettement sur ces images. En comparant les figures 25 a) et 25 i), on remarque la réversibilité du phénomène. Précisons que, pour éviter d'altérer par un bombardement électronique prolongé la surface de l'échantillon, ces photographies de la même zone d'un monocristal de KI ont été prises coup par coup, sur un seul balayage, à l'aide d'une caméra 16 m/m, ce qui explique la très mauvaise qualité des images.

γ) A + 150°C, l'exaltation de l'émission secondaire peut s'obtenir en irradiant un monocristal au fort grossissement à l'aide d'un faisceau d'électrons de densité élevée (1 A/cm²). Mais ce phénomène, qui ne persiste pas, commence à apparaître trois ou quatre minutes après le début du bombardement et n'a jamais pu être mis en évidence lorsque l'examen est effectué à un grossissement inférieur.

Nous noterons enfin que, pour une couche vaporisée, nous n'avons pas constaté d'accroissement de l'émission secondaire sous irradiation intense, même en prolongeant beaucoup le temps de bombardement.

3. Conclusion.

Il faut insister sur la généralité de ces phénomènes qui ont été systématiquement observés sur tous les échantillons de diverses provenances que nous possédions.

On ne doit donc pas les attribuer, comme nous l'avions initialement pensé, à la présence d'eau adsorbée. En effet, nous avons pu nous rendre compte que l'adsorption d'eau modifiait de façon sensible les propriétés de l'objet.

Si un échantillon (monocristal ou couche vaporisée) est refroidi dans le vide puis laissé à l'air libre avant d'être introduit dans le microscope, son comportement sous bombardement électronique évolue de façon curieuse. Lorsqu'on effectue successivement une observation au grossissement $\times 500$ et une observation au grossissement $\times 250$ de manière à produire le « carré sombre », on s'aperçoit que le carré apparaît tout d'abord très brillant puis, en cinq ou six balayages, le contraste s'inverse et il revêt son aspect habituel. Ce phénomène a été observé avec une reproductibilité parfaite sur des couches vaporisées comme sur des monocristaux et quelle que soit la durée d'exposition à l'air libre.

Toutes ces évolutions de la luminescence ou de l'émission secondaire trouvent donc leur origine dans des interactions électron-réseau. Puisqu'elles se produisent tantôt dans un sens, tantôt dans un autre, on est amené à considérer que ces interactions provoquent plusieurs processus de cinétique différente dont l'importance est plus ou moins grande suivant le cas.

TROISIEME PARTIE

INTERPRÉTATIONS THÉORIQUES

CHAPITRE I

CREATIONS DE DEFAULTS PAR BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE

I. — INTRODUCTION

Nous classerons les défauts créés par les électrons incidents dans un cristal ionique en deux catégories :

— *Les défauts transitoires*, tels que les électrons libres, les trous, les excitons, etc..., qui subsistent pendant des intervalles de temps très courts (inférieurs à 10^{-5} seconde).

— *Les défauts permanents* (lacunes, atomes en position interstitielle par exemple) dont la durée de vie est beaucoup plus longue.

II. — LES DEFAULTS TRANSITOIRES

En pénétrant dans la matière, les électrons incidents transmettent leur énergie aux électrons du réseau. Ceux-ci peuvent alors acquérir une énergie relativement grande, puis la céder à leur tour à d'autres électrons, engendrant ainsi un phénomène en cascade.

Mais les transferts ne sont pas tous possibles (27) : un électron de la bande de conduction devra absorber au minimum l'énergie nécessaire à la création d'un exciton (association électron-trou susceptible de propagation). (Figure 26).

Or, dans un cristal ionique, la largeur E_g de la bande interdite est grande (pour les halogénures que nous avons étudiés, E_g est compris entre 7 et 10 eV : 7.08 eV pour l'Iodure de Potassium). Tout électron

mobile dont l'énergie est inférieure à 6 eV environ reviendra à l'état fondamental par interactions non radiatives avec le réseau (*).

Parmi tous les défauts transitoires, les excitons sont donc ceux qui nécessitent la plus faible énergie de formation. Celle-ci correspond d'ailleurs à la première bande fondamentale d'absorption (5.63 eV pour l'Iodure de Potassium par exemple) (35).

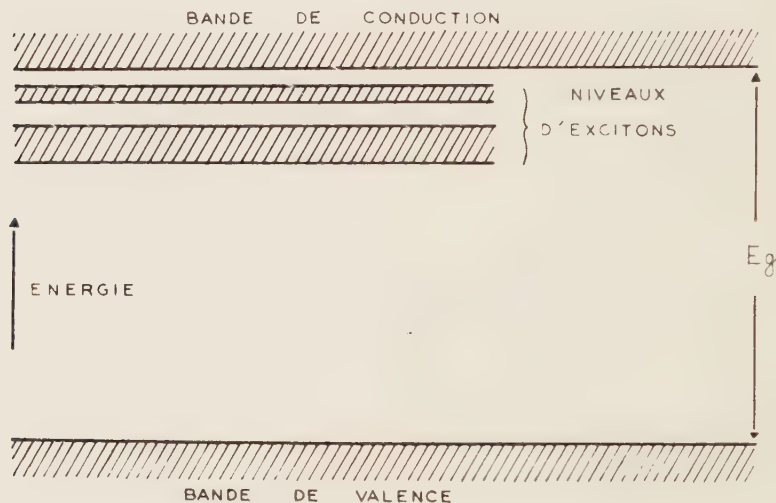


Figure 26

Nous verrons que les excitons jouent un rôle très important dans la création des centres colorés ainsi que dans l'émission de lumière provoquée par bombardement électronique. (Les études de Smakula (36) ont d'ailleurs montré qu'une destruction très grande d'excitons accompagnait l'augmentation du nombre de centres F). Nous sommes donc amené à donner quelques précisions sur la formation des excitons par bombardement électronique.

Un exciton ne correspond à aucun déplacement des éléments du réseau. Il est provoqué par interaction d'un électron du faisceau incident et d'un électron de la bande de valence. Celui-ci, porté à un état énergétique supérieur, reste lié au trou positif qu'il laisse derrière lui

(*) Au cours de telles collisions, l'électron perd peu d'énergie (environ 5/100 eV) (34). Dans un métal, par contre, la présence de nombreux électrons de conduction accroît considérablement le ralentissement des électrons excités. La probabilité pour qu'un électron de faible énergie atteigne la surface et puisse s'en échapper est alors beaucoup moins élevée que dans une substance isolante. On interprète ainsi qualitativement la valeur importante du coefficient d'émission secondaire des cristaux ioniques ($\delta > 6$) comparée à celle relativement faible des métaux ($\delta < 1,7$).

et retombe au bout d'un temps très court (de l'ordre de 10^{-8} seconde) (8). Cette particule neutre peut se propager dans le cristal en cédant de l'énergie sous forme de phonons et sa recombinaison est à l'origine de l'émission d'un photon. Seitz (37) a montré, de plus, que d'autres excitons peuvent à leur tour être engendrés par ces phonons.

Il paraît donc logique d'admettre que la variation en fonction du temps t de la densité N d'excitons créés puisse être déduite d'une équation de la forme :

$$\frac{dN}{dt} = k_1 I_p + k_2 N \quad \text{d'où} \quad N = \frac{k_1}{k_2} I_p (e^{k_2 t} - 1)$$

I_p = intensité primaire

k_1, k_2 = constantes

Ainsi lorsque la tension d'accélération des électrons incidents est constante, l'intensité I_p et le temps de bombardement t déterminent le nombre d'excitons créés par le faisceau primaire.

Or, dans nos observations au microscope à balayage, pour une fréquence image fixée, le temps t correspond à la durée des passages du spot sur un point de l'objet. Les variations de t s'obtiennent donc simplement par modification du grossissement, c'est-à-dire de la vitesse de la sonde.

III. — LES DEFAUTS PERMANENTS

De nombreux travaux ont été effectués pour tenter d'expliquer le processus de formation des centres de couleur par irradiation. Comme nous le préciserons plus loin, il est nécessaire d'admettre que le bombardement électronique crée des défauts (en particulier des lacunes ioniques négatives) bien que son énergie soit très insuffisante pour accroître, par interaction directe, le nombre de lacunes de l'échantillon.

Le mécanisme par lequel l'énergie incidente est absorbée puis utilisée pour engendrer de tels défauts n'est pas clair. D'ailleurs un certain nombre de théories s'affrontent que nous résumons rapidement.

1) *Modèle de Seitz.*

L'énergie qui n'est pas perdue sous forme de luminescence au moment de la recombinaison d'un exciton se trouve transférée au réseau puis distribuée aux atomes du cristal sous forme de chaleur.

Cette énergie demeure très localisée et les ions voisins peuvent être portés dans un état d'agitation thermique élevé. Si celle-ci persiste un certain temps, il est possible qu'un ion soit chassé de sa position d'équilibre. Mais en fait la durée d'une telle excitation thermique est très brève (38), (39) et on peut penser que ce processus n'engendre que peu de lacunes.

Cependant Seitz (8) attribue un rôle aux excitons dans la création de lacunes sous irradiation : ceux-ci, en venant s'annihiler sur des doubles crans chargés de dislocations, seraient la cause de l'émission d'une lacune de chaque signe. On justifie d'ailleurs de cette manière le fait que le taux de formation des centres de couleurs par irradiation soit fonction des traitements mécaniques antérieurs subis par le cristal (40).

Smoluchowski et Coll. (41) proposent, pour la création de centres F dans KCl à la température ambiante, un mécanisme semblable dans lequel interviennent deux recombinaisons d'excitons sur un ion chlore placé sur une ligne de dislocation coin.

2) *Simple ionisation.*

Ce procédé, correspondant au départ d'un électron d'un ion halogène, requiert une énergie supérieure d'environ 2eV à celle nécessaire à la création d'un exciton. Il fournira un électron libre et un atome d'halogène en position substitutionnelle.

On peut imaginer les lacunes engendrées de la manière suivante : le départ de l'électron produit une modification de la couche tout autour de l'atome. Ce dernier, qui n'est alors soumis à aucune force électrostatique, est susceptible, grâce à ses faibles dimensions, de diffuser dans le réseau. La lacune ionique négative ainsi créée formera un centre F par piégeage d'un électron.

Si l'atome capte un électron avant d'avoir diffusé à partir de sa position d'origine, l'énergie libérée par cette recombinaison produira des défauts par un mécanisme analogue à celui qui a été décrit pour un exciton. Cette énergie est supérieure (2 eV) à celle qui résulte de la disparition d'un exciton et la probabilité d'engendrer le déplacement d'un atome dans ces conditions sera donc plus grande.

Des mesures ont montré (42) qu'il faut, pour produire une lacune et la combler par un électron, une énergie 40 fois supérieure à celle qui permet de combler une lacune préexistante. Il en résulte que la formation de lacune a un rendement 40 fois plus faible que celui de la production et du piégeage d'un électron libre. En d'autres termes, il faudra en moyenne 40 captures d'électrons par les atomes d'halogènes pour qu'apparaisse une seule paire lacune-interstitiel.

3) *Modèle de Varley : double ionisation.*

Le modèle de Varley (9) requiert une énergie plus grande encore. Cet auteur suggère le mécanisme suivant :

les radiations incidentes provoquent une double ionisation de l'ion halogène qui devient donc un ion positif. Il se trouve alors dans une région de grande répulsion électrostatique et, par suite de ses faibles dimensions, peut quitter son site et se placer en position interstitielle, donnant ainsi naissance à un défaut de Frenkel.

Cette double ionisation est susceptible de se produire grâce au départ simultané de deux électrons de valence ; on a pensé également à la possibilité d'une simple ionisation suivie d'une deuxième ionisation indépendante de la première. Mais le processus le plus plausible est celui qui fait intervenir l'ionisation d'une couche interne suivie d'une transition du type Auger (43) (44) (45).

Pour que ce mécanisme soit efficace, il est nécessaire que l'ion halogène reste ionisé suffisamment longtemps afin que son expulsion ait le temps de se produire. Les calculs de Howard et Smoluchowski (46) prouvent que cette condition peut être satisfaite.

Par contre, Seitz et Kœhler ((39) page 447) et plus récemment Dexter (47) ont montré qu'il était difficile d'envisager le déplacement d'un ion par ce procédé. Dexter en particulier pense que, à cause de sa très grande affinité électronique, l'ion doublement ionisé capturera rapidement un électron qui lui sera fourni par un des ions halogènes voisins. Ainsi seront formés deux atomes neutres d'halogène qui ne subiront aucune force électrostatique répulsive. Dexter montre alors que le mécanisme proposé par Varley ne peut avoir qu'un rendement très faible et ne permet pas de produire un nombre élevé de paires lacune-interstitiel.

Mais pour arriver à cette conclusion, Dexter utilise un raisonnement basé sur la mobilité des trous dans un modèle de bandes idéales. Or la déformation de la structure des bandes au voisinage de l'ion halogène positif rend l'emploi d'un tel modèle assez contestable (48).

Klick (49) reprend les hypothèse de Dexter. Mais il suppose que les deux atomes neutres d'halogène ont de fortes chances de se réunir pour former une molécule dont les faibles dimensions lui permettront de prendre la place occupée initialement par un seul des ions. Ainsi sera créée une lacune d'ion négatif qui pourra engendrer un centre F par piégeage d'un électron. Les calculs de Klick montrent que ce mécanisme nécessite une faible énergie par rapport à celle qu'il faut pour déplacer directement un atome d'halogène dans une région suffisamment distante de la lacune pour qu'il ne puisse y revenir.

IV. — CONCLUSION

Des mesures de conductivité et de diffusion (50) effectuées à des températures supérieures à l'ambiante indiquent que, dans ce cas, les défauts du réseau sont essentiellement du type Schottky. Les calculs prouvent de plus que l'énergie de formation de tels défauts est inférieure à celle requise pour la création d'un défaut de Frenkel (51) (52) (53) (54). C'est pourquoi la plupart des premiers modèles (et en particulier celui de Seitz) proposés pour interpréter la coloration des halogénures alcalins impliquent la présence et la production de défauts de Schottky.

Par contre, l'étude des centres colorés créés par irradiation et surtout les résultats obtenus à basse température montrent la nécessité de faire intervenir des défauts de Frenkel engendrés par un processus analogue à celui proposé par Varley ou Klick.

De toute manière, en ce qui concerne nos expériences, seules nous intéressent les lacunes d'ions halogènes apparaissant comme conséquences de l'une ou l'autre de ces hypothèses.

Nous sommes donc amené à considérer que l'enrichissement du réseau en lacunes ioniques négatives, sources de centres F, se fait en partie par l'intermédiaire de recombinaisons non radiatives d'excitons.

CHAPITRE II

COLORATION DE CRISTAUX IONIQUES PAR BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE

I. — PRINCIPES GENERAUX

L'accroissement du nombre de centres F dans les halogénures alcalins résulte de la superposition de deux processus différents :

a) Il existe dans le réseau un certain nombre de lacunes ioniques négatives en équilibre thermodynamique susceptibles de former un centre F en captant un électron. Celui-ci peut être libéré directement par le bombardement incident, mais aussi provenir d'un exciton (55). Dans ce cas, l'exciton est décomposé en un électron et un trou positif, le premier étant trappé par la lacune ionique négative et le second par un autre défaut.

L'énergie nécessaire pour engendrer un tel centre est de quelques dizaines d'eV (56). Mais il est évident qu'on ne peut produire de cette manière qu'un nombre limité de centres F, et que la structure de l'échantillon et surtout la température auront une influence prépondérante.

b) Nous venons de montrer que le bombardement primaire est capable d'engendrer un nombre important de lacunes négatives. De la même façon que les lacunes préexistantes, elles peuvent capter un électron et former un centre F. L'énergie totale requise pour créer un tel centre est supérieure à 10^{21} eV, (56). L'irradiation intense conduit à la formation d'une densité f très élevée de centres F (elle peut atteindre localement 10^{20} centres/cm³) (57).

II. — FORMATION DE CENTRES F A PARTIR DES LACUNES INITIALES

Si n_0 désigne la densité de lacunes ioniques négatives existant initialement dans le cristal à la température T , et K_0 la probabilité de capture d'un exciton par un de ces défauts, on peut représenter sur un graphique (figure 27) la contribution des excitons à la formation de centres F à partir des lacunes préexistantes en fonction du temps t .

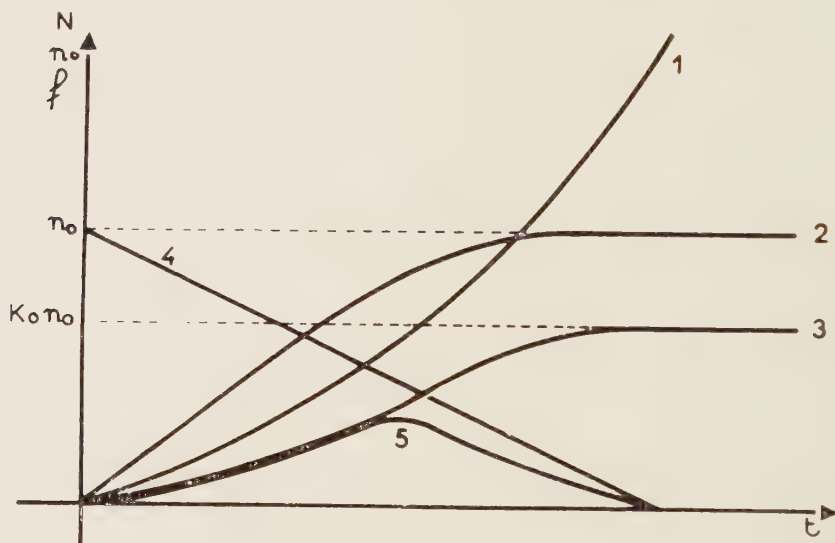


Figure 27

La signification des courbes est la suivante :

- *Courbe 1* : nombre N d'excitons créés par les électrons incidents pour une intensité primaire I_p donnée :

$$N = \frac{k_1}{k_2} I_p (e^{k_2 t} - 1).$$

- *Courbe 2* : nombre total de centres F formés à partir des lacunes initiales.
- *Courbe 3* : nombre de centres F résultant de la capture d'un exciton ($K_0 n_0$).
- *Courbe 4* : variation du nombre de lacunes préexistantes non encore comblées.
- *Courbe 5* : nombre d'excitons utilisés à chaque instant pour engendrer des centres F.

D'une manière analogue, nous pouvons représenter les variations de N , n_0 , et f en fonction de l'intensité primaire I_p (figure 28) pour un temps d'irradiation t donné (N est alors proportionnel à I_p).

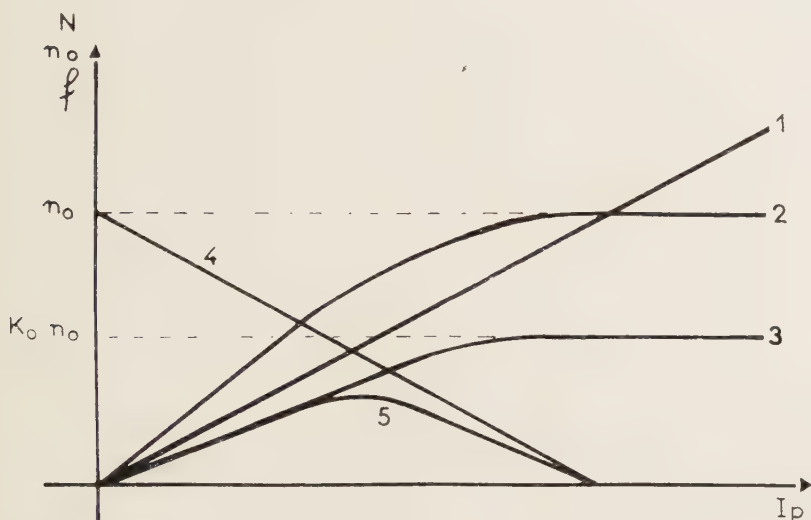


Figure 28

III. — FORMATION DE CENTRES F A PARTIR DE NOUVELLES LACUNES

Si on désigne par n la densité de lacunes engendrées par le bombardement électronique, il semblerait logique de dire que n est proportionnel à N , et par suite, que le nombre de centres F formés à partir de ces nouvelles lacunes est également proportionnel à N .

Nous devons toutefois rejeter cette hypothèse pour deux raisons :

a) Si les excitons prennent une part active à la formation de centres colorés, ils sont aussi susceptibles de les détruire (55) (57) : un centre F peut être ionisé en libérant un électron dont l'énergie est souvent suffisante pour lui permettre de s'échapper du cristal. La lacune ainsi recrée pourra piéger de nouveau un électron.

b) L'ionisation de certains centres colorés se produira par effet thermique (blanchiment). En effet, un électron trappé par un défaut chargé positivement forme un système analogue à un atome d'hydrogène. Comme tel, il possède un certain nombre d'états excités dans

lesquels il peut être porté thermiquement. Donc, en fournissant une énergie suffisante, il est possible que l'électron quitte la lacune d'une manière comparable à l'ionisation de l'atome d'hydrogène.

L'ionisation thermique des centres F, inexistante à -180°C , est sensible à l'ambiante et très importante lorsque la température s'élève au-dessus de 100°C .

On ne peut donc pas admettre que, dans tous les cas, la durée de vie des centres F est grande et qu'aucune disparition ne se produit en cours d'irradiation. Aussi, l'interprétation des résultats obtenus avec le microscope à balayage devra tenir compte :

— d'une part, du pourcentage de destruction thermique des centres colorés entre deux balayages successifs,

— d'autre part, de leur taux d'ionisation par les excitons pendant le bombardement.

Remarque.

Deux hypothèses ont été implicitement admises au cours des raisonnements précédents :

1) La densité f des centres F formés à partir des lacunes initiales est proportionnelle au nombre d'excitons créés. C'est en admettant cette hypothèse que les courbes des figures 27 et 28 ont été tracées. Il s'agit d'une approximation valable seulement si les phénomènes d'ionisation et de blanchiment thermique peuvent être négligés.

Par contre, lorsque n_0 est grand, la concentration f devient suffisante pour que les excitons ionisent un nombre important de centres.

Enfin, quelle que soit la valeur de n_0 à la température T , les centres F blanchissent thermiquement d'autant plus vite que la température est plus élevée.

2) Toutes les lacunes ioniques négatives (initiales et nouvelles) se convertissent uniquement en centres F. Mais ceci n'est pas absolu : vraisemblablement les lacunes sont rassemblées en certaines régions du réseau et non pas dispersées uniformément dans le cristal. Aussi peuvent-elles, par capture d'électrons, créer des centres plus complexes tels que les centres R ou M. (Seitz (8) propose les modèles suivants : les centres R (R_1 et R_2) sont formés de deux lacunes d'ions négatifs ayant capté un ou deux électrons ; les centres M résultent de l'union d'un centre F et d'une paire lacunaire neutre). Mais ils n'apparaissent que lorsque la concentration f est grande ($f > 10^{12}$) et leur nombre reste toujours très inférieur à celui des centres F (quelques %) (41).

IV. — CONCLUSION

Ainsi, l'accroissement sous bombardement électronique de la concentration f en centres F dans un halogénure alcalin est due à la fois aux lacunes ioniques négatives préexistant dans l'échantillon et aux nouvelles lacunes engendrées par les électrons incidents.

L'énergie nécessaire pour former un centre F à partir des lacunes initiales étant très inférieure à celle requise pour engendrer une lacune et la combler par un électron, nous avons été amené à considérer trois étapes dans la croissance de f .

1^{re} étape. — L'irradiation de l'objet est très faible et les centres F formés proviennent presque exclusivement des lacunes préexistantes (figures 27 et 28). L'augmentation du temps de bombardement fait apparaître, néanmoins, un certain nombre de lacunes nouvelles.

2^e étape. — L'excitation électronique devenant plus intense, les lacunes initiales sont rapidement comblées et de nouvelles lacunes apparaissent de plus en plus nombreuses.

3^e étape. — Sous très forte irradiation, le nombre de lacunes initiales est faible vis-à-vis du nombre n de celles qui se créent, et pratiquement, seul l'accroissement de n conditionne l'enrichissement du réseau en centres F. Mais cette augmentation de la densité de centres colorés, très rapide au début du bombardement, devient plus lente au fur et à mesure que la concentration en centres F croît (41). Une saturation, indépendante de la structure de l'objet, apparaît pour une valeur de f variable suivant la nature de l'échantillon. La concentration maximum en centres F qu'on peut créer dépend évidemment de la température : pour un monocristal à 20°C, elle est de l'ordre de 10^{19} centres par cm^3 .

Les causes de cette saturation sont certainement multiples. Il est vraisemblable qu'elle se produit, en particulier, par suite :

- de l'épuisement de sources de lacunes nouvelles,
- de la formation de centres plus complexes que les centres F tels que les centres M et R,
- de la destruction des centres créés.

CHAPITRE III

INTERPRETATION DES VARIATIONS DE FLUORESCENCE

I. — INTRODUCTION

Nous admettrons que tous les photons émis proviennent de recombinaisons directes d'excitons. Mais dès leur création, ces derniers subissent des sorts très variables (Figure 29). Ils servent en effet à :

- engendrer des lacunes ioniques négatives,
- combler les lacunes (nouvelles et préexistantes) du cristal,
- ioniser les centres F déjà créés.

On voit ainsi apparaître le facteur fondamental qui régit l'intensité de la luminescence et de ses variations : c'est la différence entre le nombre d'excitons formés et le nombre de ceux qui sont consommés dans l'ensemble des processus autres que la recombinaison radiative. Nous appellerons ΔN cette différence.

On peut noter d'ailleurs que la perte d'énergie (sous forme de phonons) subie par les excitons avant leur disparition varie dans de larges limites puisque la répartition spectrale de la lumière émise par tous les halogénures est très étalée (depuis 4000 Å jusqu'à 6000 Å dans KI avec un maximum vers 5500 Å).

Dans les pages précédentes, nous avons considéré indépendamment la création d'excitons et celle de lacunes. Or ces phénomènes présentent des cinétiques différentes. En particulier, la formation d'une lacune ionique négative implique le déplacement d'un ion lié au réseau et ne peut se faire sans inertie (il est possible d'appliquer ici un principe comparable à celui de Frank-Condon relatif aux transitions énergétiques moléculaires : les transitions électroniques sont très rapides vis-à-vis des déplacements des noyaux). Ainsi l'apparition de

ces lacunes (donc des centres F qui en proviennent) doit être différée au début d'irradiation, surtout si celle-ci est peu intense (effet cumulatif).

Les considérations théoriques précédentes nous ont amenés à envisager trois étapes dans l'enrichissement du réseau en centres F. Nos résultats expérimentaux ont montré diverses évolutions de la cathodoluminescence des halogénures alcalins : nous allons maintenant préciser les conditions expérimentales qui conduisent à chacun de ces phénomènes.

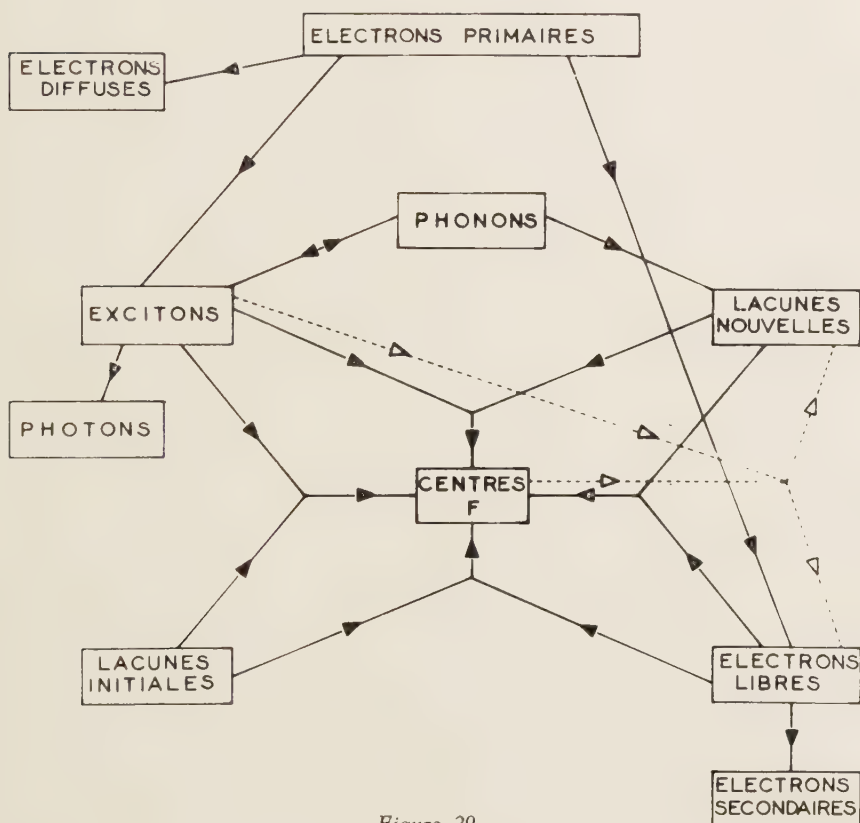


Figure 29

II. — EXAMEN D'UN MONOCRISTAL A 20°C

1. Irradiation très faible (étape n° 1).

L'objet est examiné au grossissement $\times 150$ par un faisceau électronique de densité 10^{-3} A/cm². Nous avons vu qu'une telle irradiation

tion provoque l'exaltation de la luminescence sur tous les halogénures.

Les passages successifs du spot créent une densité constante d'excitons et font décroître, en engendrant des centres F, le nombre de lacunes initiales n_0 : ΔN va donc augmenter à chaque balayage, ce qui se traduit par un accroissement de l'intensité lumineuse émise.

Parallèlement, avec un certain décalage dans le temps, de nouvelles lacunes sont formées. Leur densité dépendra de la nature du monocristal examiné, mais de toute manière, elle restera faible vis-à-vis du nombre de lacunes initiales. On peut d'ailleurs considérer que, le blanchiment des centres F par effet thermique entre deux passages du spot n'étant pas négligeable à l'ambiante, les lacunes ainsi créées, en piégeant un électron, compenseront approximativement la disparition spontanée de ces centres entre deux balayages successifs. Une saturation apparaîtra et la valeur atteinte par la concentration f demeurera voisine de la densité de lacunes initialement présentes dans le cristal (à la température ambiante, n_0 est de l'ordre de $10^{16}/\text{cm}^3$) (58). Il en résulte qu'au cours de chaque image, un nombre identique d'excitons participe à la formation de centres F : ΔN est alors constant et l'intensité lumineuse émise par la surface examinée se stabilise rapidement.

Remarques.

1) Nous savons qu'en formant l'image d'une zone préalablement irradiée et de la zone vierge contiguë, on observe :

— soit une augmentation régulière de la luminescence de cette dernière jusqu'à égalité de luminosité des deux plages,

— soit l'inversion du contraste après quelques balayages, un examen prolongé faisant disparaître leur différence d'émissivité.

Ces observations s'interprètent très bien en tenant compte des diverses cinétiques envisagées pour les processus qui interviennent.

En effet, nous venons de voir que ΔN croît puis se stabilise lorsque la saturation en centres F est obtenue. Pour cela, il faut qu'un certain nombre de centres soient formés à partir de nouvelles lacunes. La valeur atteinte par ΔN dépend donc de l'apparition de ces dernières : plus elle est différée, plus ΔN devient grand avant de prendre sa valeur d'équilibre. Ceci se traduit sur l'image par l'inversion du contraste après quelques balayages, la surface vierge devenant plus brillante que la zone déjà irradiée dont l'émission lumineuse est à peu près constante.

Pour supprimer cette différence d'émissivité, on augmente la durée d'observation qui conduit à la création, dans chaque zone, d'une concentration identique en centres F.

2) Nous avons implicitement admis que les centres F n'étaient pas ionisés par les excitons et qu'ils ne disparaissaient que par blanchiment thermique. Cette approximation est valable car l'irradiation peu intense de l'objet, en ne créant qu'un nombre restreint d'excitons et de centres F, rend les phénomènes d'ionisation presque inexistant.

2. Irradiation très intense (étape n° 3).

L'examen du monocristal est effectué au grossissement $\times 500$ à l'aide d'un faisceau analyseur de densité voisine de 1 A/cm^2 .

L'expérience nous a montré que la luminescence des cinq halogénures étudiés subit, après quelques balayages, une nette exaltation tandis qu'apparaissent sur l'objet des taches colorées. La limite de coloration visible correspondant à environ 10^{15} centres F par cm^3 (59), le nombre de centres créés approche donc de la valeur maximum qu'il est possible d'atteindre (de l'ordre de 10^{19} centres par cm^3).

Les excitons engendrés en très grande quantité dans ces conditions d'irradiation sont tout d'abord utilisés pour former des lacunes qui conditionnent l'enrichissement du cristal en centres F (la participation des lacunes préexistantes étant négligeable). Mais puisqu'une telle irradiation conduit toujours, au bout d'un certain temps, à une saturation en centres colorés, ΔN va croître dès le début de celle-ci. Comme le montre l'expérience, on assiste alors à un accroissement de l'intensité lumineuse émise par la zone irradiée.

Si on prolonge la durée d'observation, la concentration en centres F tend vers sa valeur maximum au voisinage de laquelle les phénomènes d'ionisation de ces centres jouent un très grand rôle (55). En même temps, la densité des centres R et M devient de plus en plus élevée (41). Il s'établit donc un équilibre provoquant encore la stabilisation de l'intensité lumineuse émise.

Remarque.

Nous avons vu que l'augmentation de la luminescence sous très forte irradiation se manifeste dès le premier balayage sur un monocristal de NaCl, mais est différée (6 ou 7 passages du spot) avec un monocristal de KI. De plus, sur ce dernier, elle s'accompagne toujours de la présence de centres colorés visibles.

Puisque l'exaltation de l'émission lumineuse se produit au début de la saturation en centres F, nous nous trouvons devant l'alternative suivante :

— ou cette saturation a lieu dans NaCl pour une densité f de centres plus faibles que dans KI,

— ou bien un seul balayage suffit à engendrer environ 10^{15} centres F par cm^3 dans NaCl.

Nos résultats expérimentaux prouvent qu'il faut rejeter la deuxième hypothèse. En effet, ce n'est qu'après plusieurs passages du spot qu'apparaissent des centres colorés jaunes à la surface d'un monocristal de NaCl : un seul balayage ne permet donc pas de créer une densité f voisine de 10^{15} centres/ cm^3 .

Ces conclusions nous amènent à représenter (figure 30), pour une densité incidente et un grossissement donnés, l'allure des variations,

en fonction de la durée d'observation, du nombre de centres F créés dans des monocristaux des cinq halogénures étudiés. Nous construirons trois courbes : une pour le groupe KI. LiF, l'autre pour KCl et KBr, et enfin la troisième pour NaCl (La courbe relative à KCl. KBr se situe entre les deux autres puisqu'avec cette substance, l'accroissement de la luminescence se manifeste après deux ou trois balayages).

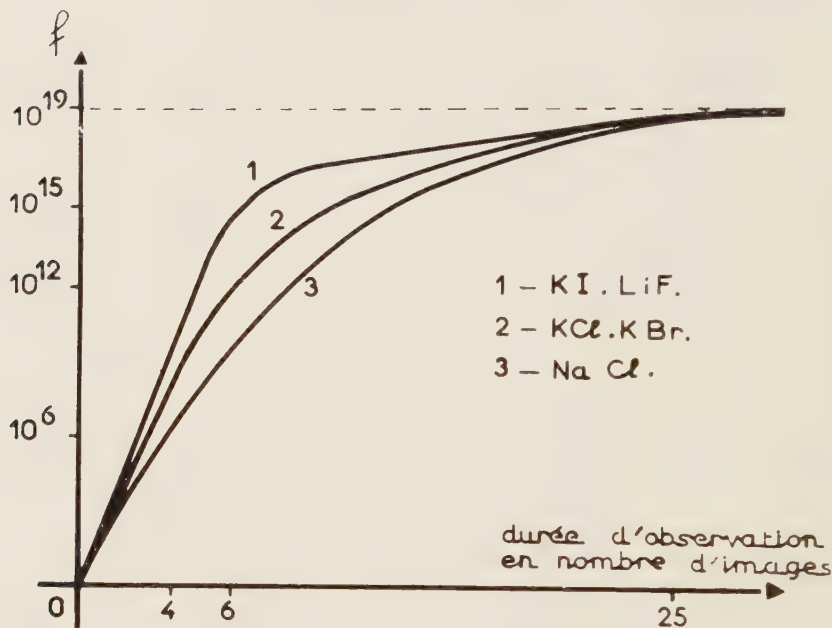


Figure 30. — (Echelles arbitraires).

3. Irradiation moyenne (étape n° 2).

L'excitation électronique de l'objet a une valeur intermédiaire entre les deux extrêmes que nous venons d'étudier (Par exemple $I_p = 10^{-2}$ A/cm², $G = \times 400$).

L'examen du tableau I montre que, pour une même irradiation, il se produit suivant l'halogénure, soit un accroissement, soit une diminution de la luminescence.

Comme dans le cas précédent, la contribution des lacunes initiales à la formation de centres F reste négligeable. Ce sont encore les lacunes nouvelles qui conditionnent l'enrichissement du cristal en centres colorés. Les courbes représentant les variations de f en fonction de la durée d'observation auront donc, du moins pour les premiers balayages, la même forme que celles de la figure 30.

Mais nous avons vu que, par suite des phénomènes d'ionisation et de blanchiment thermique, il n'y a pas proportionnalité entre le nombre de lacunes créées (c'est-à-dire pratiquement le nombre de centres F) et la densité d'excitons engendrés. Tout se passe, en effet, comme si la consommation d'excitons pour former un nouveau centre devenait sans cesse plus grande au fur et à mesure que f augmente.

Il en résulte qu'une telle irradiation crée un nombre limité de centres F : très supérieur à n_0 , il est certainement inférieur à 10^{15} centres par cm^3 car nous n'avons jamais observé, dans ce cas, de centres colorés visibles sur l'objet. Nous estimons que f se situe aux alentours de 10^{10} centres par cm^3 .

On constate sur la figure 30 qu'une telle concentration en centres F est respectivement supérieure dans NaCl et inférieure dans KI à la valeur de f correspondant au début de la saturation. En accord avec nos résultats expérimentaux, on doit observer une activation de la luminescence avec le premier et, au contraire, une désactivation avec le second.

En ce qui concerne KCl, on assistera tantôt à un accroissement, tantôt à une diminution de l'émission lumineuse puisque la saturation apparaît précisément pour une concentration f de l'ordre de 10^{10} .

Remarque.

Pour simplifier notre exposé, nous avons distingué trois étapes dans l'accroissement de la densité f , mais ces phénomènes évoluent de façon continue et il n'y a évidemment pas de variations brutales. Une expérience simple apporte d'ailleurs une confirmation.

L'irradiation intense d'un monocristal de KI provoque, au bout de six images, une augmentation de la luminescence. La teinte prise alors par l'échantillon montre que f est voisin de 10^{15} centres par cm^3 . Par contre, on constate une diminution de l'intensité lumineuse tant que f demeure inférieur à cette valeur, c'est-à-dire au cours des six premiers passages du spot.

De même, si on diminue brusquement l'intensité d'irradiation avant que la concentration en centres F ait atteint la saturation (après trois balayages par exemple) on constate que la zone irradiée est moins lumineuse que la zone vierge contiguë.

III. — EXAMEN D'UNE COUCHE VAPORISEE A 20°C

A la température ambiante, la densité de lacunes ioniques négatives est beaucoup plus élevée dans une couche vaporisée que dans un monocristal. De plus, la désorganisation cristalline de l'objet accroît

la probabilité de capture des excitons et favorise ainsi la génération de nouvelles lacunes.

C'est pourquoi une irradiation même très faible produit un nombre élevé de centres F : non seulement n_0 est grand, mais la contribution des lacunes nouvelles n'est jamais négligeable.

L'accroissement de l'intensité d'excitation amène une augmentation de la densité de centres F jusqu'à l'obtention, comme dans un monocristal, de la saturation.

Puisque les lacunes nouvelles interviennent toujours dans la formation des centres F, on doit observer, sauf sous très forte irradiation, une réduction de l'intensité lumineuse émise par la zone examinée. Nous avons, en effet, confirmé expérimentalement (tableau I) ces résultats.

Remarque.

Sur toutes les couches vaporisées, quelle que soit leur nature, l'augmentation de la luminescence est toujours accompagnée de taches colorées visibles sur l'objet. Elle se produit donc pour des valeurs élevées de f ($f > 10^{15}$). De ce point de vue, le comportement de ces échantillons est très différent de celui des monocristaux.

IV. — EMISSION SECONDAIRE

L'origine des variations de l'émission secondaire réside dans l'ionisation des centres F par les excitons. Celle-ci est surtout sensible lorsque f atteint sa valeur maximum : un grand nombre d'électrons se trouvent alors libérés et une partie importante d'entre eux peut s'échapper du cristal.

Il faut attribuer à leur structure le fait que cet accroissement de δ ait été difficilement observé avec des couches vaporisées : l'état de surface réduit, en effet, les chances de sortie des électrons excités. (1) (26).

Ainsi l'exaltation de l'émission secondaire décelée au microscope à balayage se manifeste lorsque f est voisin de 10^{19} centres par cm^3 . Nos expériences ont montré que, pour une intensité d'irradiation donnée, la durée d'observation qui permet de produire cette augmentation de δ ne dépendait pas de la nature de l'objet. Le maximum de f , semblable pour toutes les substances étudiées, est donc atteint après un nombre identique de balayages.

Les courbes de la figure 30 ont été tracées en tenant compte de cette remarque : le maximum de la concentration en centres F correspond pour les cinq halogénures à une durée d'observation d'environ

25 images. Il s'agit évidemment d'un cas particulier puisque l'accroissement de l'émission secondaire apparaît au bout d'un temps qui est fonction de la puissance d'irradiation (25 balayages au grossissement $\times 500$, plus de 100 au grossissement $\times 150$ avec la même densité incidente égale à 1 A/cm^2).

V. — EXAMEN A BASSE TEMPERATURE

Le nombre de lacunes ioniques négatives qui préexistent dans l'échantillon décroît en même temps que la température (58) : à -180°C , on peut d'ailleurs considérer que n_0 est négligeable, même pour une couche vaporisée, puisque nous avons adopté une vitesse de refroidissement assez lente (5°C/min.). L'enrichissement du réseau en centres F est donc uniquement lié au taux de création de nouvelles lacunes par le bombardement électronique incident. Il en résulte que l'activation de la luminescence sous très faible irradiation ($I_p = 10^{-3} \text{ A/cm}^2$) ne se produira pas.

Nous avons constaté une décroissance de l'intensité lumineuse émise par tous les halogénures alcalins quelles que soient leur nature et leur structure lorsque l'intensité primaire est inférieure à 10^{-1} A/cm^2 . Un raisonnement semblable à celui précédemment tenu dans le cas d'une irradiation moyenne (§ II-3) montrerait que f croît de façon monotone pour atteindre une valeur limite, caractéristique de la puissance spécifique d'excitation.

Sous irradiation très intense, l'accroissement de la luminescence observé indique que la concentration en centres F tend toujours vers une saturation.

De nombreux auteurs (8), (41), (56), (60) ont étudié les phénomènes de coloration des halogénures alcalins à basse température et leurs résultats confirment nos conclusions.

Remarques.

1) L'apparition de la saturation en centres F se traduit par l'augmentation de la lumière émise :

— à 20°C , elle se produit sur les monocristaux pour des valeurs de f inférieures à 10^{15} (figure 30),

— à -180°C par contre, des taches colorées apparaissent ($f = 10^{15}$) alors que le bombardement engendre encore une diminution de la luminescence.

Cette remarque montre que la densité f pour laquelle la saturation se manifeste avec des monocristaux est plus grande à la température de l'azote liquide qu'à 20°C .

Nous préciserons d'ailleurs que la concentration maximum en centres F est légèrement supérieure à celle qu'on peut créer à l'ambiante (41) (56).

2) Pour une puissance d'irradiation fixée, la saturation ne dépend plus, comme à 20°C, de la structure et de la nature de l'échantillon : pratiquement, seule cette dernière intervient à basse température. On peut déjà en conclure, comme nous le verrons par la suite, qu'il s'agit d'une propriété intrinsèque de la substance examinée.

3) L'irradiation d'un halogénure à la température de l'azote liquide conduit à la création de divers centres, en particulier des centres V (V_1 , V_2 , V_3 et V_4). Il semble admis, bien que les configurations proposées soient très variées, qu'ils résultent du piégeage de trous par des lacunes ioniques positives (Seitz (8) par exemple pense que le centre V_1 est l'antimorphe du centre F).

Mais en ce qui concerne la cathodoluminescence, ces centres n'interviennent pas puisque leur présence n'affecte pas la concentration en centres F (61).

Signalons, enfin, qu'à — 180°C, l'irradiation ne produit aucun centre R ou M (10). Nous attribuons d'ailleurs en partie à leur absence le fait que la concentration maximum en centres F soit plus élevée qu'à l'ambiante.

4) Les images électroniques obtenues sur des monocristaux à basse température mettent en évidence, comme à 20°C, et pour la même raison, un accroissement de l'émission secondaire sous forte irradiation. Nos résultats expérimentaux montrent qu'à — 180°C, l'activation de δ se manifeste plus rapidement qu'à l'ambiante : la vitesse de formation des centres F est donc d'autant plus grande que la température de l'objet est plus basse.

Cette conclusion semble d'ailleurs logique car, à la température de l'azote liquide, la destruction des centres déjà créés ne peut se faire que par ionisation, les phénomènes de blanchiment thermique étant négligeables.

5) Notre dernière remarque sera relative à la perte de définition des images qui se produit lorsque la température décroît. Il nous paraît vraisemblable de l'attribuer à l'augmentation des dimensions du spot émissif, lequel deviendrait plus large que le spot électronique analyseur.

En effet, il a été signalé (41) (62) que le libre parcours moyen des excitons augmente à basse température. On admet habituellement qu'à 20°C, leur trajet est de l'ordre de 1000 Å ((37) page 28), ce qui, pour KI, correspond à 3500 Å. Un accroissement de cette valeur devrait conférer au spot émissif un diamètre plus important que celui du spot explorateur, d'où la perte de définition de l'image.

VI. — EXAMEN A + 150°C

Peu de travaux ont été effectués sur la coloration des halogénures alcalins à haute température, et nous ne pouvons pas relier nos résultats à des expériences citées dans la littérature.

On sait cependant que les centres F sont peu stables et disparaissent par blanchiment thermique : l'absence de taches colorées sous irradiation intense ainsi que la disparition par chauffage de toute perturbation colorée visible à la température ambiante en sont la preuve.

La destruction des centres F par effet thermique joue un rôle d'autant plus important dans nos expériences que le bombardement de l'échantillon ne s'effectue pas de façon continue mais par pulses plus ou moins espacés. On conçoit alors que le contraste de l'image s'atténue et que l'émission lumineuse reste faible (figure 25), les perturbations créées par le passage du faisceau électronique au cours d'une image ayant disparu quand on forme la suivante. L'objet examiné retrouve intégralement ses propriétés initiales entre deux balayages successifs. On observe donc constamment la surface d'un cristal vierge et l'intensité lumineuse qu'il émet est faible puisqu'elle correspond à celle que provoque le premier passage du spot sur un échantillon non irradié.

Nous pensons d'ailleurs que l'activation de l'émission secondaire observée sous très forte irradiation avec un monocristal est due au blanchiment thermique des centres F. Sans même tenir compte des lacunes susceptibles d'être engendrées, la densité de lacunes préexistantes est suffisamment élevée à + 150°C pour que le faisceau incident crée un nombre important de centres : leur disparition presque spontanée libère une grande quantité d'électrons dont certains peuvent s'échapper du cristal.

Une irradiation intense forme dans une couche vaporisée une concentration en centres F plus grande que dans un monocristal, parce que la probabilité de création de nouvelles lacunes ainsi que la densité des lacunes initiales sont plus élevées. La diminution de la luminescence observée dans ce cas provient vraisemblablement du fait que tous les centres F créés ne sont pas entièrement détruits entre deux balayages successifs.

Remarque.

On pourrait penser que la décroissance de l'intensité lumineuse observée aussi bien à l'ambiante qu'à — 180°C résulte de l'élévation locale de la température de l'objet sous l'action du bombardement électronique qui produirait une extinction thermique de la luminescence.

Mais nous devons renoncer à cette hypothèse pour deux raisons :

— elle n'expliquerait pas les phénomènes d'activation, et en particulier ceux observés sous irradiation intense ;

— elle serait en contradiction avec les résultats obtenus à $+ 150^{\circ}\text{C}$ puisque l'élévation de la température de l'objet efface les perturbations créées par le bombardement électronique.

Des conclusions analogues ont d'ailleurs été données par d'autres auteurs (63).

VII. — INFLUENCE DE LA NATURE DE L'OBJET

Nos études ont été conduites sur cinq halogénures alcalins. Mais nous ne prendrons pas en considération le cas du Fluorure de Lithium. En effet, tout en possédant un certain nombre de propriétés communes aux autres halogénures, cette substance en présente très souvent d'autres qui lui sont propres. (8) (42).

Nos résultats expérimentaux ont en particulier permis de relier les variations de la luminescence à celles de la concentration en centres F du cristal. Mais les différences de comportement provenant de la nature des objets examinés ne caractérisent pas toujours le sel pur.

A la température ambiante, les phénomènes ont été systématiquement observés sur tous les échantillons que nous possédions. Mais les évolutions de l'intensité lumineuse émise par un monocristal examiné avec une densité primaire inférieure à 10^{-1} A/cm² dépendent de sa provenance : le début des différents stades ne se produit pas pour la même puissance d'excitation. Le taux de création des centres F sous faible ou moyenne excitation est donc modifié par la présence d'impuretés. Nous pensons qu'il s'agit d'eau adsorbée puisque nos monocristaux sont très purs. Etzel et Allard (64) ont d'ailleurs signalé l'influence d'ions OH⁻ sur la vitesse de formation des centres F dans le cas d'une faible irradiation aux rayons X.

Par contre, l'abaissement de la température de l'objet fait disparaître ces différences de comportement : l'origine du monocristal n'influe plus sur l'évolution de la lumière qu'il émet. Comme il en est pratiquement de même de la structure de l'échantillon, nous pouvons affirmer que les phénomènes observés à $- 180^{\circ}\text{C}$ sont bien caractéristiques de la substance examinée.

VIII. — CONCLUSION

Etant donné la complexité des multiples interactions qu'il faut envisager, nous devons renoncer à fournir une interprétation quantitative de nos résultats. Nous pensons toutefois utile de résumer leur explica-

tion d'une manière un peu plus synthétique. Pour cela, nous adopterons les notations suivantes :

N = nombre d'excitons créés au cours de chaque image par les électrons incidents. Nous avons vu que $N = \frac{k_1}{k_2} I_p (e^{k_2 t} - 1)$.

n_0 = densité de lacunes initiales à la température T .

n = densité de lacunes nouvelles. Nous désignerons par n_p le nombre de ces lacunes engendrées au p ème passage du spot.

f = concentration en centres F .

K_0 = probabilité de capture d'un exciton par une lacune. Nous supposerons cette probabilité indépendante de la structure de l'objet et des valeurs de T , f et N . Nous admettrons, de plus, qu'elle est la même pour les lacunes nouvelles et les lacunes initiales.

K = probabilité de capture d'un exciton par un défaut du réseau, capture qui est à l'origine de la création d'une lacune. K varie donc avec la structure de l'objet, sa température et les densités N et f .

A_p = nombre de photons émis au cours du p ème passage du spot.
 A_p est donc proportionnel à ΔN_p .

Nous pouvons écrire :

$$A_1 = N - n_1 - K_0 (n_1 + n_0), \text{ ou } A_1 = N - n_1 (1 + K_0) - K_0 n_0.$$

Après le premier passage, n_0 est devenu $n_0 (1 - K_0)$. Si on suppose que les centres F créés ne disparaissent pas entre deux images successives, on obtient alors :

$$A_2 = N - n_2 - K_0 [n_2 + n_0 (1 - K_0)]$$

$$\text{ou encore } A_2 = N - n_2 (1 + K_0) - K_0 n_0 (1 - K_0)$$

d'où, pour $p > 2$:

$$(1) \quad \begin{aligned} A_p &= N - n_p (1 + K_0) - K_0 n_0 (1 - K_0)^{p-1} \\ A_{p+1} &= N - n_{p+1} (1 + K_0) - K_0 n_0 (1 - K_0)^p \end{aligned}$$

I^{er} Cas : Le bombardement primaire ne crée pas de nouvelles lacunes (irradiation très faible).

Les équations (1) peuvent alors s'écrire :

$$A_p = N - K_0 n_0 (1 - K_0)^{p-1}$$

$$A_{p+1} = N - K_0 n_0 (1 - K_0)^p$$

$K_0 > 0$ implique $1 - K_0 < 1$, d'où :

$$(1 - K_0)^p < (1 - K_0)^{p-1} \text{ puisque } p > 2.$$

Il en résulte que $A_{p+1} > A_p$.

Ceci traduit un accroissement de l'intensité lumineuse émise entre deux images successives.

En plus des hypothèses de départ, cette démonstration suppose que :

a) La durée de vie des centres F est grande, c'est-à-dire que les phénomènes d'ionisation et de blanchiment thermique sont négligeables.

b) Tous les centres colorés sont créés à partir des lacunes préexistantes.

Il en sera ainsi, à la température ambiante, dans la mesure où la durée d'observation ne sera pas trop grande.

2° Cas : n devient très grand, n_0 étant négligeable. Nous considérerons alors deux étapes :

a) L'augmentation de f est proportionnelle à la durée d'observation (Ceci correspond à la partie rectiligne des courbes de la figure 30).

Nous avons montré que la consommation d'excitons augmente au fur et à mesure que n croît.

On a donc $n_p = K_p N$ et $n_{p+1} = K_{p+1} N$, avec $K_{p+1} > K_p$.

Cette inéquation implique, d'après (1), que $A_{p+1} < A_p$, ou encore $\frac{A_{p+1}}{A_p} < 1$

La luminescence diminue à chaque balayage.

b) Lorsque la saturation en centres F se manifeste, les excitons participent de moins en moins à la formation de ces centres. On en déduit que :

$$K_{p+1} < K_p, \text{ c'est-à-dire } \frac{A_{p+1}}{A_p} > 1.$$

Il y aura accroissement de la luminescence.

3° Cas : Considérons enfin le cas où les lacunes initiales et nouvelles interviennent simultanément (par exemple avec une couche vaporisée observée à 20°C sous faible irradiation).

L'expérience nous a montré que l'intensité lumineuse diminuait en cours d'observation. On aura donc $\frac{A_{p+1}}{A_p} < 1$. Nous allons voir qu'il en est très vraisemblablement ainsi.

D'après (1), $\frac{A_{p+1}}{A_p} < 1$ peut s'écrire :

$$N = n_{p+1} (1 + K_0) - K_0 n_0 (1 - K_0)^{p-1} <$$

$$N = n_p (1 + K_0) - K_0 n_0 (1 - K_0)^{p-1}$$

ou encore :

$$(2) (n_{p+1} - n_p) (1 + K_0) > n_0 K_0^2 (1 - K_0)^{p-1}$$

or :

$$1 + K_0 > 1$$

$$K_0^2 \ll 1$$

$$(1 - K_0)^{p-1} \ll 1$$

L'inéquation (2) est vérifiée si $n_{p+1} - n_p$ n'est pas négligeable, c'est-à-dire si le bombardement incident, (quoique peu intense dans l'exemple choisi) crée néanmoins un certain nombre de lacunes nouvelles. Ceci correspond bien à ce que nous avons dit précédemment.

CONCLUSION

L'origine de ce travail réside dans quelques constatations que nous avons faites en examinant, au microscope à balayage, la cathodoluminescence d'halogénures alcalins sous forme monocristalline.

Nous avons été frappé par les modifications du contraste de l'image au cours de l'observation et nous avons cherché à préciser les facteurs régissant cette évolution.

La parfaite reproductibilité des phénomènes, avec des échantillons de multiples provenances ou de structures différentes telles que les couches vaporisées, nous a conduit à les considérer comme des conséquences directes de l'interaction entre le faisceau électronique explorateur et le réseau ionique. Nous avons donc tout naturellement attribué un rôle fondamental au nombre d'électrons frappant un point donné de la surface pendant l'unité de temps.

Il est possible de faire varier ce facteur dans de larges limites en modifiant soit l'intensité du spot incident, soit la vitesse de balayage et le grossissement des images.

D'une façon générale, nous avons constaté que trois stades apparaissent toujours :

- une irradiation modérée provoque, à partir du moment où débute l'observation, l'exaltation de la luminescence.

- si la densité électronique incidente est accrue, on observe le phénomène inverse.

- enfin, un bombardement très intense produit de nouveau un accroissement de l'intensité lumineuse émise.

Pour interpréter ces évolutions apparemment curieuses, nous avons cherché à préciser l'origine exacte de la cathodoluminescence des halogénures alcalins.

Nous pensons que chaque photon émis provient de la recombinaison d'un exciton créé par le bombardement primaire. Mais cet ensemble électron-trou, susceptible de migrer dans le cristal sur une distance d'environ 1000 Angströms, ne parviendra à une telle transition radia-

tive que s'il n'est pas consommé dans un autre processus. En effet, l'exciton peut lui-même engendrer un phonon puis une lacune ionique négative qui, par piégeage d'un électron, se transformera en centre F. Il faut attribuer à ce dernier défaut ponctuel un rôle essentiel dans l'interprétation de nos résultats, car il est capable d'absorber un exciton par capture non radiative. Remarquons enfin qu'un tel centre n'est pas toujours entièrement créé par le bombardement électronique : il peut, en effet, être engendré à partir d'une lacune ionique négative préexistant dans le réseau.

Chacun de ces phénomènes, de cinétique particulière, prend une importance différente suivant les conditions d'irradiation : par exemple l'influence des imperfections initiales, prépondérantes lorsque l'intensité incidente est très faible, devient négligeable quand les lacunes créées par le bombardement se multiplient.

Adoptant pour ces processus des probabilités de création ou de destruction mises en évidence de différentes façons et citées par de nombreux auteurs, nous sommes parvenu à rendre parfaitement compte des évolutions observées.

Par ailleurs, d'autres moyens s'offraient à nous pour vérifier la valeur de nos hypothèses et en particulier :

- l'étude de l'influence de la température,
- l'étude de l'émission secondaire.

Nous les avons mis en œuvre et, dans chaque cas, nous avons obtenu le résultat attendu.

L'ensemble de ce travail fait ressortir l'intérêt du microscope électronique à balayage pour de telles investigations. En effet, une excitation ponctuelle par pulses successifs plus ou moins fréquents permet de mettre nettement en évidence des phénomènes cumulatifs difficiles à déceler lors de l'établissement d'une irradiation permanente. Ceci nous a conduit à prévoir l'extension de cette technique à l'étude d'autres processus présentant des aspects cumulatifs tels que la conductivité électronique de substances semi-conductrices ou photorésistantes.

Mais il faut préciser que seules ont été interprétées des observations visuelles, c'est-à-dire des résultats qualitatifs. En conférant à la méthode un caractère quantitatif dont elle est encore dépourvue, il doit être possible de déterminer les propriétés physiques (durée de vie, libre parcours moyen, etc...) des défauts créés. Nous envisageons, dans ce but, la réalisation d'un dispositif permettant l'irradiation de l'échantillon dans des conditions rigoureusement définies et l'étude quantitative des diverses réponses fournies par l'objet.

BIBLIOGRAPHIE

OUVRAGES GÉNÉRAUX

- MOTT N. F. et GURNEY R. W.
Electronic Processes in Ionic Crystals. Oxford, 1940.
- ADIRROWITCH E. I.
Einige Fragen zur Theorie der Lumineszenz der Kristalle. Berlin, 1953.
- PRZIBRAM K.
Irradiation Colours and Luminescence. Londres 1956 (Pergamon Press).
- John WILEY Editors.
Imperfections in Nearly Perfect Crystals. New-York, 1959.
- SCHULMAN J. H. et COMPTON W. D.
Color Centers in Solids. Oxford. New-York, 1962 (Pergamon Press).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. PINARD P. et MARTINEAU M.
J. Phys. Rad., 1959, 20, 561.
2. PALLUEL P.C.R.
C.R. Ac. Sc. Paris, 1947, 224, 1492.
C.R. Ac. Sc. Paris, 1947, 224, 1551.
C.R. Ac. Sc. Paris, 1947, 225, 383.
3. WIEDEMANN E.
Wiedemann's ann., 1889, 37, 177.
4. SYMPOSIUM ON LUMINESCENCE.
Trans. Faraday Soc., 1939, 35, 2.
5. GARLICK G.F.J.
Luminescent Materials, Oxford, 1949.
6. CASTAING R.
Thèse, Paris, Publication Onera n° 55, 1951.
7. CASTAING R. et GUINIER A.
C.R. Ac. Sc. Paris, 1951, 232, 1948.
Ann. Chem., 1953, 25, 724.

8. SEITZ F.
 Rev. Mod. Physics, 1946, 18, 384.
 Rev. Mod. Physics, 1951, 23, 328.
 Rev. Mod. Physics, 1954, 26, 7.
 Phys. Rev., 1950, 80, 239.
 Phys. Rev., 1953, 89, 1290.
9. VARLEY J.H.O.
 J. Nucl. Energy, 1954, 1, 130.
 Nature, 1954, 174, 886.
10. SAINT-JAMES D.
 J. Phys. Rad., 1957, 18, 260.
11. DAVOINE F.
 Thèse, Lyon, 1957.
12. BERNARD R. et DAVOINE F.
 Ann. Univ. Lyon, (3 B) 1957, 10, 78.
 Internationale Tagung für Elektronen Mikroskopie, Berlin, 1958.
13. ALLEN.
 Rev. Scient. Inst., 1947, 18 n° 10, 739.
14. BERNARD R., DAVOINE F. et PINARD P.
 C.R. Ac. Sc. Paris, 1959, 248, 2564.
15. PARIS J.P.
 Thèse Doct. Ing., Lyon, 1964 (En cours de publication).
16. DAVOINE F., PINARD P. et MARTINEAU M.
 J. Phys. Rad., 1960, 21, 121.
17. BERNARD R., DAVOINE F. et PINARD P.
 Optik 1960, 17, 129.
18. PEIRONET P., FOUCHÉ M. et MARTINEAU M.
 C.R. Ac. Sc. Paris, 1958, 246, 1572.
19. BLEIL C.N., SNYDER D.D. et SHIVONEN Y.T.
 Phys. Rev., 1958, 111, 1522.
20. BOMBRÉ F. et GANS F.
 C.R. Ac. Sc. Paris, 1961, 252, 2209.
21. DAVOINE F. et GAUTHIER R.
 C.R. Ac. Sc. Paris, 1962, 254, 1403.
22. GAUTHIER R.
 Thèse 3^e Cycle, Lyon, 1962.
23. DAVOINE F., GAUTHIER R. et NOUAILHAT A.
 J. Microsc., 1963, 2, 135.
24. SAKSENA B. D. et PANT L.M.
 Z. Phys., 1956, 146, 205.
25. DAVOINE F., PINARD P. et NOUAILHAT A.
 J. Microsc., 1962, 2, 93.
26. BRUINING H.
Physics and applications of secondary electron emission, Londres, 1954.
27. DEKKER A.J.
 Physica, 1955, 21, 29.
28. JACOBS I.S.
 Phys. Rev., 1954, 93, 993.
29. ENZ H. et ROSSEL J.
 Helv. Phys. Acta, 1958, 31, 25.

30. PINARD P. et DAVOINE F.
Colloque de la Société Française de Microscopie Electronique, Orsay,
février 1963.
International Conference on Luminescence, Toruń, sept. 1963. (Publié
dans Acta Phys. Polon.).
31. TEEGARDEN K. et WEEKS R.
J. Phys. Chem. Solids, 1959, 10, 211.
32. PETZEL B.
Ann. Phys. Deutsch., 1961, 9, 44.
33. BERNARD R., DAVOINE F. et PINARD P.
European Conference on Electron Microscopy, Delft, sept. 1960.
34. DEKKER A.J.
Physica, 1956, 22, 361.
35. FESEFELDT H.
Z. Phys., 1930, 64, 623.
36. SMAKULA A.
Z. Phys., 1930, 63, 762.
37. SEITZ F.
Imperfections in nearly perfect crystals, John Wiley, New-York, 1952.
(p. 19).
38. COMPTON W.D. et ARNOLD G.
J. Appl. Phys., 1960, 31, 621.
39. SEITZ F. et KÖHLER J.S.
Solid State Phys., Volume 2, Acad. Press, New-York, 1956.
40. PRZIBRAM K.
Irradiation colours and luminescence, (p. 41), Pergamon Press, Londres.
1956.
41. MITCHELL P.V., WIEGAND D.A. et SMOLUCHOWSKI R.
Phys. Rev., 1960, 117, 442.
Phys. Rev., 1961, 121, 484.
42. RABIN H. et KLICK C.C.
Phys. Rev., 1960, 117, 1005.
43. PLATZMAN R.L.
Symposium on Radiology, John Wiley, New-York, 1952, Chap. 7.
44. HOWARD R.E., VOSKO S. et SMOLUCHOWSKI R.
Phys. Rev., 1961, 116, 1069.
45. SHARMA J. et SMOLUCHOWSKI R.
Bull. Ann. Phys. Soc., 1962, 7, 178.
46. HOWARD R.E. et SMOLUCHOWSKI R.
Phys. Rev., 1959, 116, 314.
47. DEXTER D.L.
Phys. Rev., 1960, 118, 934.
48. FRECHLICH H.
Proc. Phys. Soc., London, 1959, 74, 643.
49. KLICK C.C.
Phys. Rev., 1960, 120, 760.
Proc. Int. Conf. on Semi-conductors, Prague, 1960, (p. 724).
50. LIDIARD A.B.
Hand. der Phys., 20, Springer Verlag, Berlin, 1957.
51. FRENKEL J.
Z. Phys., 1926, 35, 652.

52. SCHOTTKY W.
Naturwiss., 1935, 23, 656.
Z. Phys. Chem., (B), 1935, 29, 335.
53. WAGNER C. et SCHOTTKY W.
Z. Phys. Chem., (B), 1930, 11, 163.
54. MOTT N. F. et LITTLETON M. J.
Trans. Faraday Soc., 1938, 34, 485.
55. APKER L. et TAFT E.
Imperfections in nearly perfect crystals. John Wiley. New-York, 1959.
Phys. Rev., 1950, 79, 964.
Phys. Rev., 1951, 83, 479.
56. HARTEN H. U.
Z. Phys., 1949, 126, 619.
57. DEXTER D. L. et HELLER W. R.
Phys. Rev., 1951, 84, 377.
58. ETZEL H. W. et MAURER A. J.
J. Chem. Phys., 1950, 18, 1003.
59. SAKAGUCHI K. et SUITA T.
Techn. Rep. of Osaka Univ., 1952, 2, n° 43, 117.
60. DUERIG W.H. et MARKHAM J.J.
Phys. Rev., 1952, 88, 1043.
61. COMPTON W. D. et BRONFIN B.
Color centers in solids, p. 218, Pergamon Press, New-York, 1962.
62. PARKER J.H.
Phys. Rev., 1961, 124, 703.
63. TUBBS M.R. et FORTY A.J.
Philos. Mag., 1962, 76, 709.
64. ETZEL H.W. et ALLARD J.G.
Phys. Rev. Letters, 1959, 2, 452.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	9
--------------	---

PREMIÈRE PARTIE

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET OBSERVATIONS PRELIMINAIRES

CHAPITRE I : LE MICROSCOPE A BALAYAGE	15
I — <i>Principe de la microscopie à balayage</i>	15
1. Le collecteur	15
2. Le dispositif de balayage	18
3. Le porte-objet	19
4. L'ensemble de pompage	20
II — <i>Caractéristiques de l'excitation électronique de l'objet</i>	20

CHAPITRE II : OBSERVATIONS PRELIMINAIRES

I — <i>Examen de substances fluorescentes</i>	23
II — <i>Examen du Sulfure de Cadmium</i>	24
1. Conditions expérimentales.	24
2. Examen de la température ambiante	25
3. Influence de la température	28
4. Conclusion	29

ETUDE DES HALOGENURES ALCALINS

<i>Introduction</i>	33
CHAPITRE I : MISE EN EVIDENCE D'UNE VARIATION D'EMISSION LUMINEUSE	34
CHAPITRE II : RESULTATS OBTENUS	37
I — <i>Influence des conditions d'excitation électronique</i>	37
1. Cas d'un monocristal	38
2. Cas d'une couche vaporisée	39
3. Remarques sur ces résultats	39
a) Influence de la nature et de la structure de l'échantillon	39
b) Réversibilité du phénomène	41
c) Etude parallèle de l'émission secondaire	41
d) Influence de la conductibilité électrique de l'objet	43
4. Conclusion	44
II — <i>Influence de la durée de bombardement</i>	44
1. Cas d'une diminution initiale de la luminescence	44
2. Cas d'un accroissement initial de la luminescence	45
3. Remarques sur ces résultats	45
III — <i>Influence de la température</i>	45
1. Examens à -180°C	46
a) Conditions expérimentales et résultats ob- tenus	46
b) Remarques sur ces résultats	47
2. Examens à $+150^{\circ}\text{C}$	50
a) Conditions expérimentales et résultats ob- nus	50
b) Remarques sur ces résultats	50
3. Conclusion	52

INTERPRETATIONS THEORIQUES

CHAPITRE I : CREATIONS DE DEFAUTS PAR BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE 55

I — <i>Introduction</i>	55
II — <i>Les défauts transitoires</i>	55
III — <i>Les défauts permanents</i>	57
1. Modèle de Seitz	57
2. Simple ionisation	58
3. Modèle de Varley : double ionisation	59
IV — <i>Conclusion</i>	60

CHAPITRE II

COLORATION DES CRISTAUX IONIQUES PAR BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE 61

I — <i>Principes généraux</i>	61
II — <i>Formation de centres F à partir des lacunes initiales</i>	62
III — <i>Formation de centres F à partir de nouvelles lacunes</i>	63
IV — <i>Conclusion</i>	65

CHAPITRE III : INTERPRETATION DES VARIATIONS DE FLUORESCENCE 66

I — <i>Introduction</i>	66
II — <i>Examen d'un monocristal à 20° C</i>	67
1. Irradiation très faible	67
2. Irradiation très intense	69
3. Irradiation moyenne	70

III — <i>Examen d'une couche vaporisée à 20° C</i>	71
IV — <i>Emission secondaire</i>	72
V — <i>Examen à basse température</i>	73
VI — <i>Examen à + 150° C</i>	75
VII — <i>Influence de la nature de l'objet</i>	76
VIII — <i>Conclusion</i>	76

CONCLUSION	81
------------	----

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

DIFFRACTION DES ELECTRONS DE TRES FAIBLE ENERGIE

Vu :

Les membres du Jury :

MM. R. BERNARD
J. JANIN
S. TEICHNER
F. DAVOINE

Vu ET APPROUVÉ :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Jean BRACONNIER

Vu ET ACCORDÉ LE PERMIS D'IMPRIMER :

Lyon, le 18 mars 1964

Le Recteur,
P. LOUIS

AUDIN, LYON

